



# Contribution à l'élaboration d'un indice de Dangerosité Potentielle de l'Atmosphère basée sur la photocatalyse en présence de TiO<sub>2</sub>

Pierre-Alexandre Deveau

## ► To cite this version:

Pierre-Alexandre Deveau. Contribution à l'élaboration d'un indice de Dangerosité Potentielle de l'Atmosphère basée sur la photocatalyse en présence de TiO<sub>2</sub>. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. <tel-00416422>

**HAL Id: tel-00416422**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00416422>**

Submitted on 14 Sep 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse

Présentée par

**Pierre-Alexandre DEVEAU**

Pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier-Grenoble 1**

*(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)*

Spécialité : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

---

## **CONTRIBUTION À L'ELABORATION D'UN INDICE DE DANGEROUSITE POTENTIELLE DE L'ATMOSPHERE BASE SUR LA PHOTOCATALYSE EN PRESENCE DE $\text{TiO}_2$**

---

Soutenue le 28 août 2007

Composition du Jury :

Pr. J.M. CHOVELON, Rapporteur, Université Claude Bernard Lyon

Dr. J.M. GUILLOT, Rapporteur, Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Alès

Pr. F. DELPECH, Examineur, Université Joseph Fourier Grenoble

Dr. P.X. THIVEL Examineur, Université Joseph Fourier Grenoble

Pr. J.C. GALLOO, Président, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai

Dr. P. KALUZNY, Examineur, Tera-environnement

Thèse préparée au sein du laboratoire GRECA (Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique)



# **Contribution à l'élaboration d'un indice de Dangerosité Potentielle de l'Atmosphère basé sur la photocatalyse en présence de $\text{TiO}_2$**

Spécialité : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

## **Résumé**

Les travaux de thèse présentés s'inscrivent dans la problématique environnementale actuelle. Depuis la fin du siècle dernier, il a été constaté, que l'industrialisation et l'augmentation des émissions de polluants anthropiques en zone troposphérique, ont provoqué la mise en place de phénomènes de pollution photochimique ayant pour conséquences la détérioration de l'atmosphère et de l'environnement. L'étude suivante a pour but de mettre en place un indice de Dangerosité Potentielle de l'Atmosphère visant à prédire l'évolution chimique d'une masse d'air troposphérique et sa capacité à former et à accumuler de l'ozone selon des conditions optimales de réactivités photochimiques. L'étude, l'élaboration et l'évaluation de l'indice ont été effectuées suite au développement d'un système DPA. Ce dernier est composé, d'une part d'un réacteur de photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$  reproduisant partiellement les réactions photochimiques troposphériques existantes et, d'autre part, de deux cellules de mesures atmosphériques basées sur des capteurs semi-conducteurs ou électrochimiques permettant de suivre chimiquement les polluants troposphériques au cours de la photocatalyse.

La validation du système DPA a été réalisée en se basant sur l'étude de la photocatalyse avec un polluant cible (toluène) dans une phase gazeuse constituée d'air. Les observations et résultats obtenus ont permis l'élaboration d'un premier indice DPA. Celui-ci est composé de trois sous-indices qui caractérisent respectivement la pollution de fond, la capacité oxydante de l'atmosphère et la formation ainsi que l'accumulation d'ozone. Le mode de calcul de l'indice DPA, pour être validé à l'aide de valeurs expérimentales réelles, a été adapté aux données chimiques des AASQA. Les résultats obtenus montrent que l'indice DPA peut prévoir avec une à deux heures d'avance les augmentations locales des concentrations en ozone.

Après développement et optimisation, l'indice DPA pourrait devenir un outil d'évaluation aussi bien des émissions polluantes urbaines ou industrielles que de la qualité de l'air intérieur.

Mots clés : Environnement, Dangerosité Potentielle de l'Atmosphère, photochimie, photocatalyse,  $\text{NO}_x$ , ozone, COV,  $\text{CO}_2$ , capteurs semi-conducteurs, cellules atmosphériques de mesures.

## **Abstract**

Over the last century, industrialization and an increase in anthropic emissions of pollutants into the tropospheric zone have led to photochemical pollution which has resulted in the deterioration of the atmosphere and the environment. The purpose of the following study is to develop an Atmospheric Potential Hazard Index. The aim of this Index is to predict the chemical evolution of a tropospheric mass of air and its capacity to form and accumulate ozone under optimum photochemical reactivity conditions. The study, the development and the evaluation of the index were carried out once the "APH system" was set up. This system is made up of a photocatalytic micro-reactor on  $\text{TiO}_2$  which reproduces existing tropospheric photochemical reactions and of two atmospheric measurement cells based on semiconductor sensors technology which make it possible to chemically follow tropospheric pollutants during photocatalysis. The "APH system" was validated by studying a target compound photocatalysis (toluene) in a gas phase made up of air. The observations and results obtained led to the development of the first APH index. The Index is composed of three sub-indexes which respectively characterize basic pollution, the oxidizing capacity of the atmosphere and ozone formation /accumulation.

The means of calculating the APH index was adapted to the chemical data of the AASQA (Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air : France's air quality monitoring networks) for validation. The results obtained show that the APH index can predict local increases in ozone concentrations one to two hours in advance. After development and optimization, the APH index could become a tool for evaluating both urban or industrial pollutant emissions and the quality of interior air.

Key words: Environment, Atmospheric Potential Hazard, photochemistry, photocatalysis,  $\text{NO}_x$ , ozone, Volatil Organic Compounds,  $\text{CO}_2$ , semiconductor sensors, atmospheric measurement cells.



A Aurélie, Mathys, ma mère,  
et tous ceux qui sont dans mon cœur...

« Exister, c'est se dresser, se détacher de l'arrière plan.  
Vous n'existez pas vraiment si vous n'êtes pas prêt à risquer  
jusqu'à votre équilibre dans le jugement de votre existence. »

Franck HERBERT, les enfants de dune.

« Celui qui poursuit un rêve n'en désire pas au fond la réalisation.  
Il veut seulement pouvoir continuer à rêver. »

Hugo PRATT, Corto Maltese.



# Remerciements

Ma thèse s'est déroulée dans le cadre d'un projet région ATP (Action à Thématique Prioritaire) financé par une bourse CIFRE en partenariat entre l'entreprise TERA-Environnement et le laboratoire du GRECA. Je tiens à remercier la région Rhône-Alpes et l'ANRT pour le soutien financier de ce projet, le responsable de TERA-Environnement Pascal Kaluzny pour sa confiance dans la réalisation du projet et le directeur du GRECA Patrick Baussand pour son accueil au sein du laboratoire et la mise à disposition du matériel de recherche, Joseph Dussaud de AHLSTROM pour sa contribution matérielle et intellectuelle en m'apportant des éléments de réponse, mais aussi pour son soutien et sa motivation dans les projets de manière générale.

Cette thèse a pu être effectuée grâce à la confiance que m'a portée Véronique Jacob, je la remercie pour tout ce qu'elle m'a transmis et appris : sa passion, son savoir et son humanité. Je la remercie pour sa clairvoyance ainsi que sa disponibilité à mon égard.

Je ne remercierai jamais assez mes rapporteurs Jean-Marc Chovelon et Jean Michel Guillot qui ont passé du temps à évaluer mes travaux de recherches. Je les remercie pour leur savoir, leur esprit critique et la pertinence de leurs remarques qui m'ont fait progresser et avancer dans mes recherches. Je les remercie de leur jugement et de leur ouverture intellectuelle. J'ai eu énormément de plaisir à converser avec eux tout au long de mon parcours.

Une thèse est une aventure humaine au sein d'une équipe de recherche est bien évidemment, les connaissances, les conseils, les directives et l'immense patience d'un directeur et d'un co-directeur de thèse sont primordiaux. Ils permettent le recul et l'esprit critique ainsi que l'amélioration continue des travaux de recherche, aussi je tiens à témoigner ma reconnaissance à ma directrice de thèse Françoise Delpech et à mon co-directeur Pierre-Xavier Thivel.

Dans cette aventure faite de rencontres et de dialogues, je tiens à remercier ma complice scientifique Aurélie Rouvière pour les échanges intellectuels fructueux autour d'un bureau rempli de nos interrogations et de nos idéaux scientifiques appartenant à la même passion commune des sciences ; merci pour les entre-aides techniques, les réussites et les désillusions expérimentales qui rendent plus combatifs.

Dans cette atmosphère qu'est la recherche, j'ai eu le plaisir de connaître des personnes brillantes par leurs connaissances, leur ouverture d'esprit. Les échanges et les amitiés qui en découlent et se forment sont riches en expériences et développements personnels. Ils sont scientifiques reconnus ou en devenir, je citerai : Paolo Laj pour sa confiance envers les rêveurs, son intelligence, son pragmatisme, sa passion et ce sourire en coin disant « tout va bien mais... » ; Jean-Luc Jaffrezo pour sa transmission de connaissances, son écoute et sa pertinence « décalée » ; Paolo Villani et Angela Marinonni pour leur gaîté, leur imagination à l'italienne, leur humour et leurs approches scientifiques à la « oui, mais non... » ; Julien Comte pour nos discussions de tout et de rien et pour ses exceptionnelles qualités intellectuelles ; Emmanuel Gauthier pour son calme olympien et pour nos drôles de digressions scientifiques et photocatalytiques ; Remi Galland, Loic Maisonnasse et en particulier Matthieu Fenoll pour leur talent, leur caractère aventureux et imaginatif lors de nos projets d'innovations et d'entreprises. Tristan Albaret et Marie-Julie pour leur amitié, leur sincérité et tellement d'autres choses, ainsi que l'extraordinaire et pertinent Laurent Pigeon.



J'ai aussi beaucoup apprécié ma rencontre faite avec Jean-Pierre Boissin, de sa motivation et de sa volonté.

Une thèse comme celle-ci a abordé différentes disciplines scientifiques, aussi les chercheurs qui m'ont précédés, m'ont apporté, au travers de leurs écrits, de nombreux éléments de réponse mais aussi d'interrogation. Je remercierais aussi toutes ces personnes qui au cours de discussions ont apportées des « clés » de réponses et ainsi contribuées, de manière directe et indirecte, à la réalisation du projet, en outre : Christophe Pijolat, Nicole Jaffrezic, Christophe Geantet, Florence Mavrikos, Corrine Ferronato, Christian Clerc, Bernard Weill, Chakib Bouallou, Bruneau Nicoulaud, Jean-François Deveau mais aussi les techniciens et petites mains de Sensoric, Figaro, les anciens verriers de Grenoble et les techniciens d'Advantech.

Merci à Carol Fynn pour son aide très british.

Je remercie particulièrement mon école doctorale Terre-Univers-Environnement pour leur soutien et la confiance dans leurs doctorants. Leur détermination à suivre et à valoriser les doctorants, nous permettent aujourd'hui de faire avancer la recherche et d'être reconnu en tant que jeune chercheur à part entière. Je transmets donc toute ma reconnaissance Anne-Marie Boulier, Christophe Ferrari et Sylvianne Flammier.

Consacrer 3 années à une thèse se fait par passion, conviction et idéal, aussi le parcours comporte réjouissances, satisfactions, reconnaissances mais aussi échecs et désillusions. Les remerciements qui suivent sont pour moi les plus importants car les personnes dans l'ombre, qui maintiennent vos rêves en place, vous écoutent, vous changent les idées au moment opportuns, s'intéressent à vos passions sans forcément comprendre, et vous aiment sans concession en vous soutenant sans contrepartie, sans retour sont la clé de voûte de cette aventure et des autres à venir.

Cette thèse leur est dédiée, je nommerai et commencerai par les 2 personnes les plus impliquées, patientes et aimantes et responsables de tous les bonheurs du monde à construire et à venir : Aurélie Rivière et Mathys (ma compagne et mon fils) qui sont ma raison de vivre, de rêver et d'être libre.

Mais aussi Marie-Alix Lapadu-Hargues (ma mère) dont le regard et l'écoute transportent l'enfant que j'ai été ; Marie-Claire et Amélie Rivière qui sont une famille, l'Ouverture et l'Ailleurs ; Robert Veillerot ou Bob qui est un mentor de patience et d'art de vivre ; Pierre et Claude Lapadu-Hargues (mes grands-parents) qui ont contribué à ce que je suis et m'ont donné leur curiosité d'esprit, et appris l'importance des sciences dans notre construction et l'indépendance de pensée ; Philippe Deveau (mon frère) et ses enfants pour lesquels mon amour est indéfectible ; Jacqueline et Roger Deveau dont la vie m'a appris la tolérance, le respect et le pardon ; Michèle, Etienne, François, Minou, Claudie, Luc, Aude, Vincent, Jérôme et Elinore Lapadu-Hargues ; Jacky Galateau qui m'a montré les valeurs simples de la vie.

Et pour finir, Cédric Khan, sa famille, ses parents et son frère, Tristan Albaret, Emmanuel Valjavec, Florian Teppaz-Misson, Virginie Robin, Lionel Jeudi, Julie/Mayeul/Marie-Cécile Meyzen, Marie Hergat, Marc-Antoine Brejoin, Sébastien et Sarah Varin, Jacques Chabrol, Anthony Laschamps-Gueret, la Teixeira connection, le surf, la musique, les livres et à nouveau Aurélie Rivière dont chaque touche de couleur compose les différentes notes de la mélodie d'une vie.

# Table des matières



# Table des matières

Table des matières.....	1
Index des figures .....	15
Index des tableaux.....	17
Index des réactions.....	18
Index des relations .....	19
Glossaire.....	20
Symboles.....	22
Introduction .....	23
Chapitre I :	
Pollution atmosphérique, photochimie et photocatalyse.....	31
<b>1 : Description de l'atmosphère et des polluants.....</b>	<b>31</b>
1.1 : Composition chimique de l'atmosphère .....	31
1.2 : Les polluants et leurs sources .....	34
1.3 : Les polluants : leurs impacts et leur dangerosité .....	36
1.4: Moyens et mesures pour caractériser la qualité de l'air.....	38
1.4.1: La surveillance de la qualité de l'air: un enjeu mondial .....	38
1.4.2: La surveillance de la qualité de l'air en France .....	39
1.5 : Conclusions.....	40
<b>2: Photochimie et pollution troposphérique .....</b>	<b>42</b>
2.1 : Cinétique des réactions photochimiques.....	42
2.2: La photochimie troposphérique .....	44
2.2.1 : L'ozone troposphérique : .....	44
2.2.2 : La production de radicaux libres : .....	46
2.2.3 : La photochimie des composés azotés : .....	51
2.2.4 : La photochimie générale des Composés Organiques Volatils (COV).....	52
2.2.5: La photochimie de différents COV, les constantes cinétiques associées.....	53
2.3: Conséquences et conclusions.....	58
2.3.1 : Le cycle de formation-destruction de l'ozone modifié : .....	59
2.3.2 : Les « états photochimiques limités » par NO <sub>x</sub> et COV ou diagramme isoligne de l'ozone:.....	61
2.3.3: Les indices MIR.....	63
2.3.4: Conclusion .....	65
<b>3: La photocatalyse .....</b>	<b>66</b>
3.1: Introduction.....	66
3.1.1: Historique.....	66
3.1.2: Le dioxyde de titane.....	67
3.2: Mécanismes réactionnels généraux.....	68

3.2.1: Activation du TiO <sub>2</sub> et production de radicaux hydroxyles .....	69
3.2.2: Photocatalyse/degradation des composés organiques.....	73
3.2.3: Définition des vitesses et du taux de conversion .....	75
3. 3: Photocatalyse des composés organiques volatils.....	79
<b>4 : Synthèse photochimie-photocatalyse .....</b>	<b>83</b>
<b>5 : Conclusion .....</b>	<b>85</b>
Chapitre II :	
Conception et mise en œuvre du système DPA .....	91
<b>1 : Outils et méthodes analytiques.....</b>	<b>92</b>
1.1 : Techniques de prélèvement des COV .....	92
1.2 : Techniques de séparations et d'analyses.....	95
1.2.1: La GC/MS: Chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse .....	96
1.2.2: La GC/FID: La chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur à ionisation de flamme .....	97
1.2.3: HPLC/UV-visible .....	97
1.3 : Étalonnage des appareils analytiques.....	98
1.4 : Système de génération de mélange gazeux.....	100
1.4.1: Principe .....	100
1.4.2: Calcul des concentrations .....	100
1.4.3: Stabilité de la cuve .....	101
1.5 : Conclusion .....	102
<b>2 : Conception du photoréacteur .....</b>	<b>102</b>
2.1 : Introduction aux photoréacteurs .....	102
2.2: Les réacteurs de photocatalyse sur TiO <sub>2</sub> .....	102
2.2.1 : Les paramètres influençant la photocatalyse .....	102
2.2.2 : Les photoréacteurs de laboratoires.....	104
2.2.3 : Les photoréacteurs industriels.....	106
2.2.4 : Conclusion .....	108
2.3: Réalisation du photoréacteur.....	108
2.3.1: Géométrie.....	108
2.3.2: Source UV.....	110
2.3.3: Média de photocatalyse.....	110
2.3.4: Récapitulatif.....	111
<b>3 : Cellules atmosphériques et capteurs.....</b>	<b>112</b>
3.1 : Les cellules atmosphériques .....	112
3.2: Les capteurs .....	113
3.2.1: Introduction.....	113
3.2.2 : Présentation technique des capteurs semi-conducteurs et électrochimiques : .....	114
3.2.3: Conclusion .....	115
3.3: Les systèmes d'acquisitions et le traitements des données µLOG et ADAM .....	116
<b>4 : Présentation du système global DPA .....</b>	<b>117</b>
4.1 : Système DPA .....	117
4.1.1: Description.....	117
4.1.2 : Interfaces d'acquisitions et de traitements de données MoviconX : .....	119
4.2 : Conclusion .....	119

## Chapitre III :

Etude et validation du système DPA.....	123
---	-----

<b>1 : Etude des caractéristiques principales des capteurs utilisés.....</b>	<b>123</b>
--	------------

1.1 : Sélectivité/sensibilité .....	123
1.1.2: Sélectivité du capteur CO <sub>2</sub> .....	126
1.1.3: Conclusion .....	127
1.2 : Stabilité .....	127
1.2.1: Stabilité de la ligne de base.....	127
1.2.2: Le temps de réponse du capteur COV en présence d'un composé : le toluène .....	130
1.2.3: Remarque sur la durée de vie des capteurs .....	131
1.3 : Répétabilité .....	131
1.3.1: Répétabilité des capteurs COV et CO <sub>2</sub> .....	131
1.2.2: Conclusion .....	132
1.4 : Étalonnages .....	133
1.4.1: Étalonnage du capteur COV .....	133
1.4.2: Calcul des concentrations dans le cas du capteur/carte CO <sub>2</sub> .....	136
1.5 : Conclusion .....	137

<b>2 : Etude de la stabilité de l'ensemble du système DPA .....</b>	<b>137</b>
---	------------

2.1: Contrôle de la stabilité de l'ensemble du système .....	137
2.1.1: Stabilité du système DPA avec média TiO <sub>2</sub> et 70% d'humidité relative .....	138
2.1.2: Stabilité du système avec média TiO <sub>2</sub> , 75 % d'humidité relative et irradiation UV .	138
2.1.3: Stabilité du système DPA en présence de différentes concentrations de toluène.....	140
2.2 : Conclusion .....	144

<b>3 : La photocatalyse du toluène .....</b>	<b>144</b>
--	------------

3.1 : Etude de la photocatalyse du toluène.....	145
3.1.1: Photocatalyse du toluène à 13% d'humidité relative .....	145
3.1.2: Photocatalyse du toluène à 72% d'humidité relative .....	147
3.1.3: Bilan de la photocatalyse et taux de dégradation.....	149
3.2 : Etudes et analyses des produits intermédiaires de dégradation .....	151
3.2.1: Etude qualitative des intermédiaires réactionnels de dégradation .....	151
3.2.2: Intermédiaires de la photocatalyse et de la photochimie du toluène .....	155
3.2.3: Conclusion sur le système DPA.....	159
3.3 : Modélisation Langmuir-Hinselwood de la photocatalyse du toluène.....	159

<b>4 : Conclusions.....</b>	<b>162</b>
-----------------------------	------------

## Chapitre IV :

L'indice DPA.....	167
-------------------	-----

<b>1 : Elaboration de l'indice DPA .....</b>	<b>168</b>
--	------------

1.1 : Listes des paramètres à prendre en compte.....	168
1.2 : Forme générale de l'indice DPA.....	170
1.3 : Description des termes de l'indice DPA.....	171
1.3.1: Les oxydes d'azotes et la pollution de fond.....	171
1.3.2: L'humidité relative : aptitude à initier les mécanismes de dégradations radicalaires	171
1.3.3: Les COV et l'ozone : formation et accumulation d'ozone .....	173
1.4 : Définition de l'indice DPA .....	176

<b>2 : Validation .....</b>	<b>177</b>
2.1 : Les calculs d'indice DPA, Atmo et les augmentations d'ozone .....	177
2.1.1: Prédiction de l'évolution d'une atmosphère réelle urbaine .....	177
2.1.2: Evaluation de la dangerosité d'une émissions gazeuses par secteur d'activité .....	180
<b>3 : Coût du prototype DPA.....</b>	<b>181</b>
<b>4 : Etude de marché et potentiel de l'innovation DPA .....</b>	<b>183</b>
<b>5 : Conclusion .....</b>	<b>185</b>
Conclusion Générale .....	187
Annexe I : .....	193
Les réseaux de surveillance dans le monde .....	195
Annexe II : .....	201
Photochimies de l'heptane, de l'isoprène, de l' $\alpha$ -pinène, du benzaldéhyde et du formaldéhyde....	201
Annexe III : .....	205
Photocatalyses de l'heptane, de l'isoprène, de l' $\alpha$ -pinène et du butyraldéhyde .....	205
Annexe IV : .....	207
Introduction sur les capteurs .....	207
Annexe V : .....	212
Les capteurs commerciaux.....	212
Tables des références .....	215

## Index des figures

Figure 1 : Évolution de l'écosystème géologique et atmosphérique terrestre (Wayne, 1992) .....	31
Figure 2 : Structure verticale de l'atmosphère .....	32
Figure 3 : Polluants et sources .....	34
Figure 4 : Émissions et polluants (wayne, 1991) .....	35
Figure 5 : Cycle naturel de formation-destruction de l'ozone .....	45
Figure 6 : Cycle de formation-destruction de l'ozone modifié .....	60
Figure 7 : Isolignes de l'ozone en fonction des NOx et COV .....	61
Figure 8 : Formes cristallines du TiO <sub>2</sub> .....	67
Figure 9 : Mécanismes de photocatalyse .....	74
Figure 10 : Principe de la photocatalyse hétérogène .....	74
Figure 11 : Schéma réactionnel de la photocatalyse du toluène (Marci, 2003) .....	80
Figure 12 : Schéma réactionnel de la photocatalyse du toluène (Pichat, 1998) .....	81
Figure 13 : Coupe longitudinale de la cartouche de pré-concentration .....	94
Figure 14 : Coupe longitudinale de la cartouche de DNPH (Waters) .....	94
Figure 15 : Droite d'étalonnage du toluène .....	99
Figure 16 : Stabilité de la cuve pour des effluents contenant 7,225 µg.L <sup>-1</sup> et 28,9 µg.L <sup>-1</sup> de toluène .....	101
Figure 17 : Photoréacteur à lit fluidisé de Dibble et Raupp .....	104
Figure 18 : Photoréacteurs annulaires .....	105
Figure 19 : Photoréacteur en « nid d'abeille » de Hossain .....	106
Figure 20 : Photoréacteur de réduction des émissions odorantes .....	106
Figure 21 : Photoréacteurs de purification et de désinfection .....	107
Figure 22 : Purificateur Vinéo .....	107
Figure 23 : Purificateur domestique Anemo .....	108
Figure 24: Photoréacteur .....	109
Figure 25 : Spectre de la lampe UV HPK 125 .....	110
Figure 26 : Support vierge et avec TiO <sub>2</sub> (image MBE) .....	111
Figure 27 : Cellule Atmosphérique .....	113
Figure 28 : Couche sensible .....	114
Figure 29 : Comparaison des réponses µLOG et ADAM .....	117
Figure 30 : Système DPA couplé à la cuve de mélange .....	118
Figure 31 : Prototypé DPA .....	118
Figure 32 : Interface MoviconX .....	119
Figure 33 : Réponses du capteur COV au toluène, l'heptanol et le propanol .....	125
Figure 34 : Interférences de l'acétone sur la réponse du TGS 4161 .....	126
Figure 35 : Stabilité des capteurs avec HR = 10% .....	128
Figure 36 : Stabilité des capteurs avec HR = 70% .....	129
Figure 37 : Stabilisation du capteur COV en présence de toluène .....	130
Figure 38 : A) et B) : Répétabilité des capteur COV et CO <sub>2</sub> .....	132
Figure 39: Réponses du capteur COV à 10% et 70% d'humidité relative .....	134
Figure 40 : Droites d'étalonnage pour le toluène à 10 % et 70 % d'humidité relative .....	135
Figure 41 : Stabilité système avec support TiO <sub>2</sub> .....	138
Figure 42 : Phénomènes de désorption .....	139
Figure 43 : Evolution de l'eau contenu dans le support .....	139
Figure 44 : Concentrations mesurées en amont et en aval du photoréacteur .....	141
Figure 45 : Stabilisation solide/gaz entre photocatalyseur et effluent .....	142
Figure 46 : Équilibre pour 3 concentrations de toluène .....	143



Figure 47 : Photocatalyse pour quatre concentrations en toluène (13% Hr) .....	146
Figure 48 : Photocatalyse du toluène à 72% d'humidité relative .....	148
Figure 49 : Chromatographe de cartouche Tenax placée en aval du photoréacteur .....	151
Figure 50 : Chromatographes de Cartouches Tenax au cours de la photocatalyse du toluène (28,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 72% HR).....	152
Figure 51 : Comparaison entre Capteur et GC/MS.....	153
Figure 52 : Composés intermédiaires détectés par HPLC/UV .....	154
Figure 53 : Dégradation du toluène au sein du système DPA .....	158
Figure 54 : Vitesse de photocatalyse en fonction de la concentration en toluène en entrée du photoréacteur.....	160
Figure 55 : Modélisation Langmuir-Hinshelwood.....	161
Figure 56 : Mesures de concentrations en [COV] et [O <sub>3</sub> ] prises par intervalle de temps et valeurs DPA associées.....	178
Figure 57 : Prédiction DPA en zone urbaine, période estivale .....	179
Figure 58 : Prédiction DPA en zone urbaine, période hivernale .....	179
Figure 59 : Questionnaire DPA et répartition des envois .....	183
Figure 60 : Répartition des composés en pourcentage.....	184
Figure 61 : Localisation pour un suivi de composés.....	184
Figure 62 : Schéma de fonctionnement d'un capteur SnO <sub>2</sub> : réactions d'oxydo-réduction avec les espèces oxygénées de surface (Pijolat, 2003) .....	209
Figure 63 : Phénomènes agissant sur la conductivité électrique dans un matériau poly-cristallin (Vittori, 2003) .....	211
Figure 64 : Coupe longitudinale et plongeante d'un capteur sérigraphié .....	211
Figure 65 : Circuit électrique TGS 2602.....	212
Figure 66 : Figaro engineering REV : 09/01 .....	213
Figure 67 : Figaro engineering REV : 04/03 .....	213
Figure 68 : Figaro engineering REV : 04/03 .....	214

## Index des tableaux

Tableau 1 : Abondance des constituants majoritaires contenus dans l'atmosphère .....	33
Tableau 2 : Durée de vie des polluants dans la troposphère .....	35
Tableau 3 : Principaux polluants et impacts sanitaires .....	37
Tableau 4 : Principaux polluants et leur principale technique de mesure.....	40
Tableau 5 : Irradiation et concentrations en OH <sup>•</sup> en zone troposphérique .....	50
Tableau 6 : Constantes de réactions et intermédiaires du toluène .....	56
Tableau 7 : Constantes de réactions et intermédiaires de différents COV .....	57
Tableau 8 : Temps de vie des composés dans l'atmosphère (Atkinson, 1998) .....	58
Tableau 9 : Indice MIR .....	63
Tableau 10 : Concentrations de différents COV en zone urbaine polluée.....	64
Tableau 11 : Irradiation et production de OH <sup>•</sup> au cours de photocatalyse.....	72
Tableau 12 : Constantes et intermédiaires du toluène.....	81
Tableau 13 : Constantes et intermédiaires observés pour différents COV .....	82
Tableau 14 : Tableau comparatif entre photochimie et photocatalyse du toluène en phase gazeuse	84
Tableau 15 : Paramètres du chromatographe gaz/Autosystem XL Perkin Elmer.....	96
Tableau 16 : Paramètres du spectromètre de masse/Turbo Mass Perkin Elmer .....	96
Tableau 17 : Paramètres du chromatographe gaz/Perkin Elmer .....	97
Tableau 18 : Gradient d'élution des analyses HPLC .....	98
Tableau 19 : Temps de rétention de composés carbonylés en HPLC .....	99
Tableau 20 : Concentrations en toluène générées par la cuve .....	100
Tableau 21 : Paramètres principaux régissant la photocatalyse.....	103
Tableau 22 : Caractéristiques du photoréacteur.....	111
Tableau 23 : Capteurs Commerciaux sélectionnés .....	116
Tableau 24 : Propriétés physico-chimiques du toluène, de l'heptanol et du 2-propanol .....	125
Tableau 25 : Valeurs moyennes de ligne de base et écarts types.....	129
Tableau 26 : Concentrations en toluène .....	133
Tableau 27 : Calcul des concentrations en toluène selon l'humidité relative .....	135
Tableau 28 : Taux de conversion .....	150
Tableau 29 : Concentrations en toluène en aval du photoréacteur au cours de la phototacatalyse .	152
Tableau 30 A) et B): Données calculées pour la modélisation de Langmuir-Hinshelwood.....	161
Tableau 31 : Constantes k et K à différentes HR (Raillard, 2005) .....	162
Tableau 32 : Liste générale des paramètres .....	169
Tableau 33 : Table de valeurs de I <sub>NOx</sub> .....	171
Tableau 34 : Table de valeur de I <sub>humidité</sub> .....	172
Tableau 35 : Valeurs associées à la pente à l'origine .....	174
Tableau 36 : Paramètres et données DPA .....	178
Tableau 37 : Indice DPA selon les secteurs d'activité.....	181
Tableau 38 : Coût du système DPA .....	182
Tableau 39 : Sous-indices mis en place par l'Arrêté du 22 juillet 2004 .....	196
Tableau 40 : Indices ATMO .....	197
Tableau 41 : Seuil d'information, de recommandation et d'alerte .....	197
Tableau 42 : Définition des indices AQI .....	198
Tableau 43 : Indice API .....	200

## Index des réactions

Réaction 1 : Réactions radicalaires et de photolyses .....	42
Réaction 2 : Formation de l'ozone .....	44
Réaction 3 : Photolyse de $\text{NO}_2$ .....	45
Réaction 4 : Équilibre $\text{NO}_2$ et $\text{O}_3$ .....	45
Réaction 5 : Formation de $\text{OH}^\bullet$ par photolyse de l'ozone.....	47
Réaction 6 : Réaction du radical $\text{HO}_2^\bullet$ avec $\text{NO}$ .....	47
Réaction 7 : Photolyse du $\text{H}_2\text{CO}$ .....	48
Réaction 8 : Photolyse du $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	48
Réaction 9 : Photolyse de $\text{HNO}_2$ .....	48
Réaction 10 : Photochimie des composés azotés .....	52
Réaction 11 : Photochimie générale des COV .....	53
Réaction 12 : Photochimie atmosphérique du toluène (Carlier, 2003) .....	55
Réaction 13 : réaction des radicaux $\text{HO}_2^\bullet$ avec $\text{NO}$ .....	62
Réaction 14: Réaction de réduction des $\text{HO}^\bullet$ par $\text{NO}_2$ .....	62
Réaction 15 : Activation du $\text{TiO}_2$ par les UV .....	69
Réaction 16 : Réaction de réduction au cours de la photocatalyse .....	70
Réaction 17 : Réaction d'oxydation au cours de la photocatalyse.....	70
Réaction 18 : Dégradation photocatalytique des polluants.....	73
Réaction 19 : Réaction de photodégradation du 1 <sup>er</sup> ordre .....	76
Réaction 20 : Réaction des hydrazones dur la 2-4 DNPH .....	94
Réaction 21 : Addition de $\text{OH}^\bullet$ sur l'heptane .....	201
Réaction 22 : Photochimie de l'isoprène (Miyoshi, 1994) .....	202
Réaction 23 : Photochimie de l' $\alpha$ -pinène (Hatakeyamas, 1991) .....	203
Réaction 24 : Photocatalyse du butyraldéhyde ( Ye et Al., 2006) .....	206
Réaction 25 : Transfert électronique de $\text{O}_2$ sur un Semi-Conducteur (SC) .....	208
Réaction 26 : Réaction d'oxydation au sein d'un SC .....	208
Réaction 27 : Réaction de réduction au sein d'un SC.....	209

## Index des relations

Relation 1 : Constantes de vitesse.....	42
Relation 2 : Constante ou fréquence de photolyse.....	43
Relation 3 : Temps de vie d'un composé X lors d'une réaction avec $\text{OH}^\bullet$ .....	43
Relation 4 : Temps de vie d'un composé X au cours d'une photolyse.....	44
Relation 5: Concentration en ozone en zone troposphérique selon les réactions 2, 3 et 4 .....	45
Relation 6 : Facteur IR .....	63
Relation 7 : Énergie d'un photon .....	69
Relation 8 : Quantité de radicaux formés selon Herrmann.....	70
Relation 9 : Constantes d'activation du photocatalyseur en fonction de l'intensité UV .....	76
Relation 10 : Relation de la vitesse nette de photocatalyse selon la réaction 22 .....	77
Relation 11 : Loi d'Arrhenius .....	77
Relation 12 : Relation de Langmuir-Hinshelwood .....	77
Relation 13 : Relation de Langmuir-Hinshelwood sans intermédiaires réactionnels.....	77
Relation 14 : Vitesse de dégradation photocatalytique de Langmuir-Hinshelwood.....	78
Relation 15 : Taux de conversion .....	78
Relation 16 : Calcul des concentrations générées par la cuve .....	100
Relation 17 : Loi d'Antoine .....	124
Relation 18 : Concentration en $\text{CO}_2$ en fonction l'amplitude .....	136
Relation 19 : Détermination de k et K de Langmuir-Hinshelwood .....	159
Relation 20 : Bilan matière du toluène.....	159
Relation 21 : Loi de dégradation « r » .....	160
Relation 22: Forme générale de l'indice DPA.....	170
Relation 23 : Terme de formation et accumulation d'ozone.....	173
Relation 24 : Terme de formation potentielle d'intermédiaires.....	174
Relation 25 : Terme de production et d'accumulation d'ozone.....	175
Relation 26 : Définition de l'indice DPA.....	176
Relation 27 : Relation DPA modifiée .....	177

---

## Glossaire

AASQA : Association Agrée pour la Surveillance de la Qualité de l’Air

ADEME : Agence gouvernementale De l’Environnement et de la Maîtrise de l’Environnement

AFNOR : Association Française de NORmalisation

API : Air Pollution Index

AQI : Air Quality Index

CHIMERE : modèle numérique de la réactivité physico-chimique de l’air

CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d’Etude de la Pollution Atmosphérique

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

COV : Composé Organique volatil

DEFORPA : DEpérissement des FORêts attribué à la Pollution Atmosphérique

DPA : Dangersité Potentielle de l’Atmosphère

DRIRE : Direction Régionale de l’Industrie, la Recherche et l’Environnement

DNPH : Di Nitro Phényl Hydrazine

EPA : Environmental Protection Agency

FID : Flam Ionisation Detector

GC : Chromatographie gazeuse

GRECA : Groupe de Recherche sur l’Environnement et la Chimie Atmosphérique

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance

HR : Humidité Relative

IRTF : Infra Rouge à Transformé de Fourier

IFEN : Institut Français de l’ENvironnement

INERIS : Institut National de l’Environnement Industriel et des RISques

MEDD : Ministère de l’Ecologie et du Développement Durable

MIR : Maximum Incremental Reactivity

MMOS : Mixed Metal Oxyde Semi-conductor

MOCAGE : MOdèle de Chimie Atmosphérique de Grande Echelle

MS : Spectromètre de Masse

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PAN : PeroxyAcétylNitrate

PID : Photo Ionisation Detector

ppm : particules par million

ppb : particules par billion

ppt : particules par trillion

PREV' AIR : modèle numérique déterministe de prédiction de la qualité de l'air du MEDD

SASS : Smart Automatic Sampling System

SC : Semi-Conducteur

UE : Union Européenne

USTG : Umwelt Sensor Technik GmbH

UV : Ultra Violet

# Symboles

$c$ : vitesse de la lumière	$3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
$C_{A, B, i, f}$ : concentration massique du composé A, B, initiale et finale	$\text{g.L}^{-1}, \mu\text{g.L}^{-1} \text{ et } \text{g.m}^{-3}$
$[X]$ : concentration molaire du composé X	$\text{mol.cm}^{-3}$
$h$ : constante de Planck	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
$v$ : nombre d'onde	$\text{nm}^{-1}$
$F(\lambda)$ : flux sphérique	$\text{photons.m}^{-2}.\mu\text{m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$j_x$ : constante de vitesse de photolyse du composé X	$\text{s}^{-1}$
$k_x$ : constante de vitesse réaction du composé X	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$k$ : constante de vitesse de dégradation de Langmuir	$\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}, \text{molécules.cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \text{ ou } \text{s}^{-1}$
$K$ : constante d'équilibre d'adsorption	$\text{m}^3.\text{molécules}^{-1} \text{ ou } \text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$K_{A, B \text{ et } R}$ : constante d'adsorption, de désorption et de photocatalyse	sans unité
$\lambda$ : longueur d'onde	$\text{nm}$
$N$ : nombre d'Avogadro	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$n_0$ : nombre initial de $\text{OH}^\bullet$ formé sur un support $\text{TiO}_2$	molécules
$d_{s,\text{OH}}$ : densité surfacique de $\text{OH}^\bullet$ formé à saturation	$5 \cdot 10^{18} \text{ molécules.m}^{-2}$
$m$ : masse de catalyseur	$\text{g}$
$S_{\text{sp}}$ : surface spécifique de catalyseur	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
$P$ : pression	$\text{Pa}$
$R$ : constante des gaz parfaits	$8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$r_{\text{photo et réact.}}$ : vitesse de photolyse et de réaction d'un composé X	$\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$r_{\text{photocat.}}$ : vitesse de photocatalyse de Langmuir-Hinshelwood	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$\sigma(\lambda)$ : surface efficace	$\text{m}^2.\text{molécules}^{-1}$
$T$ : température	$^\circ\text{C}, \text{K}$
$\tau$ : temps de vie d'un composé	$\text{s}$
$\varphi(\lambda)$ : rendement quantique	sans unité
$\chi$ : taux de conversion ou dégradation	$\%$

# Introduction





---

## Introduction

Depuis la moitié du siècle dernier, les scientifiques ont observé l'apparition de phénomènes de pollution atmosphérique dont les nuisances se font ressentir sur les écosystèmes et les êtres vivants. Ces phénomènes de pollution dite photochimique vont s'accroître avec l'augmentation de la population et de l'industrialisation où les émissions de composés liées pour la majorité aux activités humaines ont modifié profondément la composition de l'atmosphère et son équilibre naturel entraînant ainsi la détérioration de l'environnement.

La majorité des rejets a lieu dans la troposphère, couche inférieure de l'atmosphère permettant le développement de la vie et a pour conséquence, la plus connue, les phénomènes de pollution photochimique à l'ozone. Depuis les années 90, la composition chimique et la dangerosité de ces émissions sont connues.

C'est pourquoi, la répétition et la fréquence des épisodes de pollution locale ainsi que leurs répercussions sur les changements climatiques à l'échelle de la planète ont entraîné une prise de conscience de la gravité de la situation.

Les instances mondiales de la santé telles que l'OMS montrent qu'il est primordial de comprendre l'ensemble des processus physico-chimiques de l'atmosphère mais aussi de prémunir les populations et l'environnement contre les nuisances de la pollution.

Il appartient aujourd'hui aux différents pays industrialisés la responsabilité de mettre en place des procédés d'analyses, de prédiction de la qualité de l'air et de développer des technologies nouvelles sans incidences sur l'environnement pour garantir la survie des populations et des écosystèmes.

Actuellement, les recherches dans la compréhension des processus photochimiques sont bien avancées. Les sciences environnementales ont montré, qu'initialement, l'atmosphère et ses composants, soumis à un certain nombre d'émissions naturelles ou biogéniques et à des transformations physico-chimiques, sont en équilibre. Le rejet de polluants anthropiques intervient en tant qu'agent perturbateur de cet équilibre naturel. L'atmosphère, pour revenir à son état initial, dégrade les polluants présents. Ces processus de dégradation se caractérisent par une accumulation de composés photooxydants et d'ozone.

Depuis la publication de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle des Energies (LAURE) du 19 décembre 1996, la France a mis en place des observatoires de la qualité de l'air nommés Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces dernières analysent

les composés présents dans l'atmosphère, mesurent leur concentration, prédisent leur évolution future et informent les populations sur la qualité de l'air.

L'indice Atmo est aujourd'hui l'indicateur de la qualité de l'air utilisé en France. Il est associé à Prev'Air qui est un modèle déterministe de la prédiction de la qualité de l'air. Ces deux outils décrivent la qualité d'une atmosphère à un instant donné et son évolution spatio-temporelle. Cependant, ils ne permettent pas d'évaluer ni de prédire la dangerosité d'une masse d'air et sa réactivité au cours du temps.

Dans le cadre de cette problématique, un projet de recherche régional (région Rhône-Alpes), intitulé « Evaluation de la Dangerosité Potentielle de l'Atmosphère (DPA) », a été mis en place en 2003 avec différents partenaires scientifiques et industriels. Les partenaires scientifiques sont le Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique (GRECA, Université Joseph Fourier de Grenoble) et le Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE, Université Lyon 1). Les partenaires industriels sont les sociétés Tera-Environnement et Ahlstrom. Dans cette collaboration, le GRECA et la société Tera-Environnement ont pour mission de développer un système analytique de prédiction de la dangerosité potentielle d'une atmosphère. Le LACE a pour but d'étudier les processus de photocatalyse hétérogène et la société Ahlstrom fournit des médias de photocatalyse.

Le système global développé a été baptisé « **système DPA** ». Ce système est composé d'un réacteur reproduisant l'évolution chimique d'un flux d'air basé par photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$  et d'un système portatif d'analyse des polluants basé sur des technologies émergentes telles que les capteurs semi-conducteurs.

Le couplage de ces technologies permet, sur des temps très courts, d'étudier l'évolution de composés polluants et d'obtenir un indice prédictif de la dangerosité potentielle des composés émis. En amont et en aval du réacteur de photocatalyse, les capteurs, au sein de cellules atmosphériques, donnent respectivement un bilan initial et final de la composition du mélange gazeux étudié. La photocatalyse, au sein du réacteur, a pour rôle de dégrader les composés, en reproduisant avec des cinétiques plus rapides leur réactivité photochimique dans l'atmosphère.

L'ensemble de l'étude, de la réalisation technique du système aux résultats obtenus, est décrit ultérieurement dans quatre chapitres.

Dans le **chapitre I**, un bilan général des connaissances est établi notamment sur l'origine de l'atmosphère, la nature et l'impact des polluants et les moyens permettant d'estimer la qualité d'une

atmosphère. Cette description permet de sélectionner de manière globale, les principaux composés et polluants ciblés dans le projet.

L'ensemble des processus physico-chimiques intervenant sur la modification de l'équilibre gazeux naturel de l'atmosphère est décrit de manière plus approfondie. La réactivité des polluants, leurs intermédiaires réactionnels et leurs impacts sur ce cycle naturel sont ainsi présentés.

Pour montrer les nombreuses similitudes existant entre la photochimie atmosphérique et la photocatalyse, les différentes réactivités photocatalytiques sont exposées.

Cela permet de cibler le composé dont les connaissances sont les plus importantes pour le reste de l'étude.

Dans le **chapitre II**, la conception et la mise en œuvre de l'ensemble du système DPA sont abordées. Dans un premier temps, les outils et les méthodes analytiques mis à disposition sont exposés. Puis dans un second temps, la conception du photoréacteur et des cellules atmosphériques constituant le système DPA est détaillée. Cette présentation met en avant les différents aspects scientifiques et techniques rencontrés au cours du développement.

La réalisation du prototype DPA permet ainsi de présenter les tests de faisabilité et l'étude de la photocatalyse d'un COV, le toluène.

**Le chapitre III** est dédié à l'étude de l'ensemble du système DPA. Dans un premier temps, les possibilités analytiques des cellules atmosphériques et des capteurs associés sont évaluées.

Puis, la stabilité de l'ensemble du système DPA est évaluée sous différentes conditions pour déterminer les éventuels paramètres techniques pouvant interférer avec les résultats.

Enfin, la photocatalyse du toluène est réalisée au sein du système dans différentes conditions expérimentales réalistes permettant de déterminer si le processus reproduit la photochimie.

Ce chapitre permet d'établir les paramètres qui interviennent dans l'élaboration de l'**indice DPA**.

Le développement de l'indice DPA et ses premiers tests d'évaluation sont abordés dans le **chapitre IV**. La construction de l'indice se base sur les différentes conclusions et observations obtenues dans les trois premiers chapitres. Ainsi, plusieurs paramètres importants pouvant influencer le calcul prédictif de la dangerosité potentielle d'une atmosphère sont présentés et inclus dans la relation mathématique de l'indice.

La fin du chapitre aborde de manière succincte le coût et la rentabilité de ce système. Une première étude de marché est présentée, montrant l'intérêt que portent les industriels à l'égard du système DPA.



# Chapitre I



# Chapitre I :

## Pollution atmosphérique, photochimie et photocatalyse

### 1 : Description de l'atmosphère et des polluants

#### 1.1 : Composition chimique de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre résulte du relargage des gaz contenus dans les couches internes de la terre. Lors de sa formation, elle atteint pratiquement sa masse définitive et ne contient pas de dioxygène. Sa composition chimique et sa structure verticale actuelle sont issues d'un long processus de formation couvrant une période d'environ quatre milliards d'années.

Elles ont évolué suivant les différentes ères géo-biologiques du précambrien jusqu'au crétacé. En 1992, Wayne<sup>1</sup> retrace l'évolution de l'atmosphère en décrivant les différentes périodes qui ont permis de mettre en lumière notamment l'apparition du dioxygène dans sa structure chimique :

**-Période de processus physico-chimiques :** naissance d'un environnement propre au développement de la vie.

**-Période de processus biologiques :** augmentation du contenu en dioxygène due au développement de la photosynthèse.

**-Période influencée par les facteurs géologiques :** modification de la distribution des organismes.

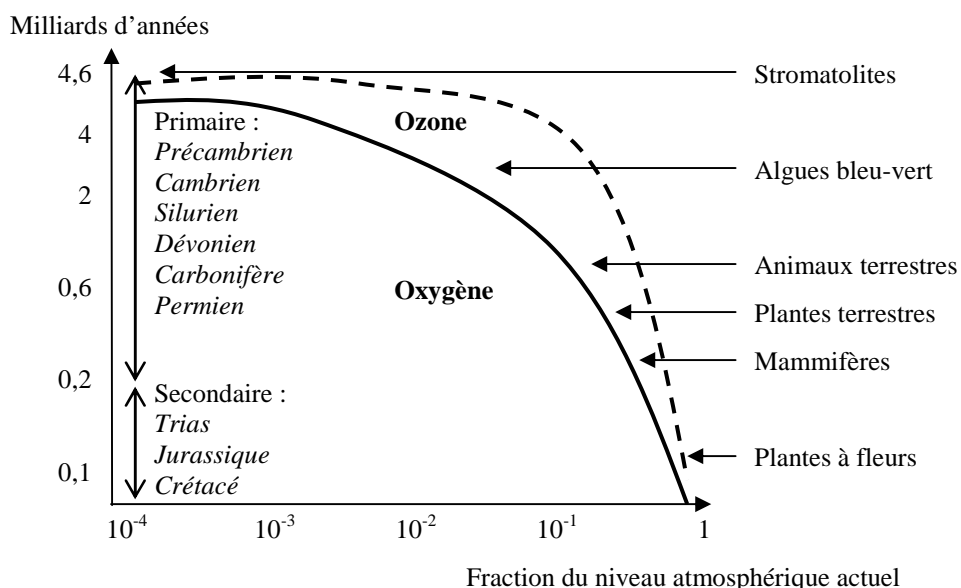
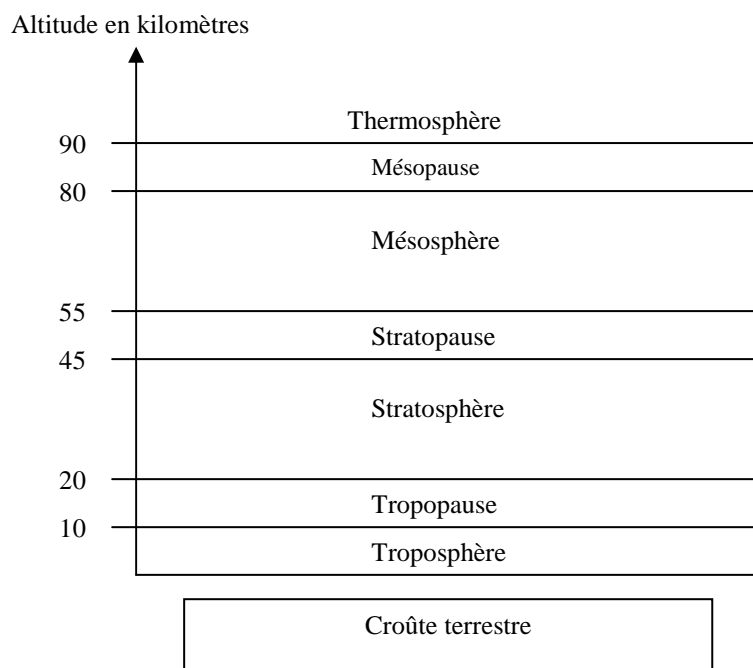


Figure 1 : Évolution de l'écosystème géologique et atmosphérique terrestre (Wayne, 1992)



Comme le montre la figure 1, la stratification telle qu'elle existe aujourd'hui et les teneurs actuelles en ozone et en dioxygène ont vraisemblablement été obtenues il y a 400 millions d'années. L'atmosphère est alors une fine couche de gaz recouvrant uniformément la surface de la terre et se divise en plusieurs couches indiquées sur la figure 2.



**Figure 2 : Structure verticale de l'atmosphère**

L'atmosphère se compose de gaz, d'aérosols et de particules et présente une masse de  $5,29 \cdot 10^{18}$  kg. Cela peut paraître négligeable en référence à celle des mers ( $1,35 \cdot 10^{21}$  kg) ou à celle de l'ensemble du globe ( $5,98 \cdot 10^{24}$  kg) (Wayne<sup>2</sup>).

Ses constituants « majeurs » sont le diazote ( $N_2$ ), le dioxygène ( $O_2$ ), l'argon (Ar), l'eau ( $H_2O$ ) et le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). Il existe également des éléments « traces » présents à des teneurs de l'ordre de la partie par million (ppm) comme les gaz rares (Ne, He ...), le monoxyde de carbone (CO), le méthane ( $CH_4$ ) ou de la partie par billion (ppb) comme les composés chlorofluorés ( $CCl_2F_2$ ,  $CF_4$ ) ou l'ammoniac ( $NH_3$ ). Les espèces très réactives comme les radicaux libres et les polluants du type composés organiques volatiles (COV) sont présents à des concentrations plus faibles encore, de l'ordre de  $10^5$ - $10^7$  molécules par  $cm^3$ .

En dépit de ces faibles concentrations, ces composés ont un impact considérable sur les processus physico-chimiques atmosphériques et sur les écosystèmes de la planète.

Les concentrations des principales espèces atmosphériques sont données dans le tableau 1.

Composés	Formules	Abondance (volume)
Diazote	N <sub>2</sub>	78,084 %
Dioxygène	O <sub>2</sub>	20,984 %
Argon	Ar	0,934 %
Ozone	O <sub>3</sub>	1. 10 <sup>-6</sup> %
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	360 ppm
Néon	Ne	18,18 ppm
Hélium	He	5,24 ppm
Krypton	Kr	1,14 ppm
Dihydrogène	H <sub>2</sub>	0,5 ppm
Xéon	Xe	0,089 ppm
Méthane	CH <sub>4</sub>	1,7 ppm
Monoxyde de diazote	N <sub>2</sub> O	0,3 ppm

**Tableau 1 : Abondance des constituants majoritaires contenus dans l'atmosphère**

L'atmosphère est constituée principalement d'une phase gazeuse, à laquelle vient s'ajouter une phase aqueuse en « suspension » composée de particules et d'aérosols de différentes natures comme le décrit Marinoni<sup>3</sup>. Les particules d'eau et de glace forment les nuages, le brouillard et les précipitations. Les fines particules solides et les aérosols forment les brumes et le smog. Ces particules et aérosols interviennent également dans les processus physico-chimiques de l'atmosphère.

Ces deux phases forment un mélange propice à la vie dans la troposphère. L'ensemble des êtres vivants et des écosystèmes se situe en effet dans cette couche inférieure de l'atmosphère. Haute d'une dizaine de kilomètres, il se déroule dans la troposphère la majeure partie des phénomènes de pollution atmosphérique. Ce dernier siècle, sa composition chimique a évolué suite à l'émission de polluants d'origine anthropique<sup>4</sup>. Ces derniers rompent les cycles chimiques naturels qui interviennent dans la régulation du système atmosphérique<sup>5</sup>.

## 1.2 : Les polluants et leurs sources

Il y a pollution quand il y a la présence de substances étrangères dans l'atmosphère ou variation des concentrations des constituants de cette dernière entraînant un effet nuisible. Depuis les années 80, l'Union Européenne (UE) s'efforce de mettre en place des « cadastres d'émissions » pour évaluer et caractériser l'ensemble de ces sources<sup>6</sup>. Les sources de polluants sont donc définies de la manière suivante :

- les sources « **fixes ou mobiles** » : Les installations de combustion individuelles, collectives, industrielles, les installations d'incinération des déchets (urbains et industrielles), les installations industrielles/artisanales et les engins de chantiers sont considérés comme des sources fixes. Les sources mobiles sont, quant à elles, les engins de transports maritimes, aériens, et surtout terrestres.
- les sources « **ponctuelles ou diffuses** » : Les sources ponctuelles correspondent aux émissions de polluants rares mais de forte concentration. Les sources diffuses sont caractérisées par des émissions de faibles concentrations en polluant mais en continue. Ces dernières restent encore difficilement évaluables.

Selon le type de source et la nature chimique des polluants émis, les impacts sur l'environnement sont variables (les effets de la pollution sont décrits par la suite).

Les sources émettent des polluants dits « primaires ». Ces derniers entrent directement en interaction avec l'atmosphère. Ils peuvent être transportés ou modifiés par des processus physico-chimiques formant des polluants, dits « secondaires »<sup>7</sup>. La figure 3 et le tableau 2 ci-dessous récapitulent les polluants principaux, leur évolution et leur durée de vie approximative dans la troposphère.

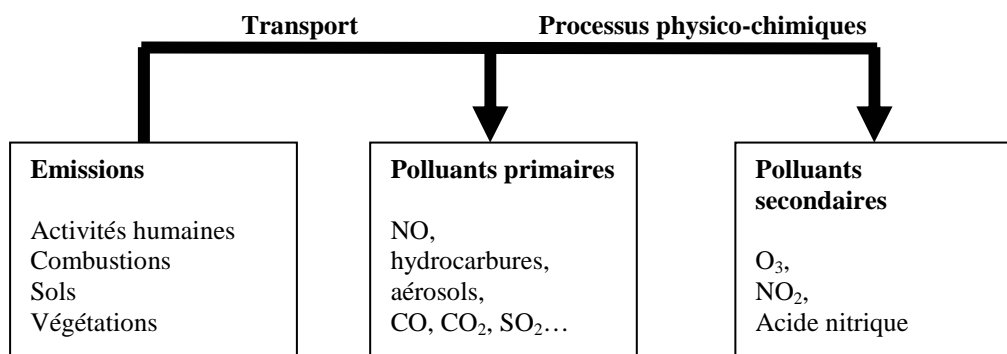
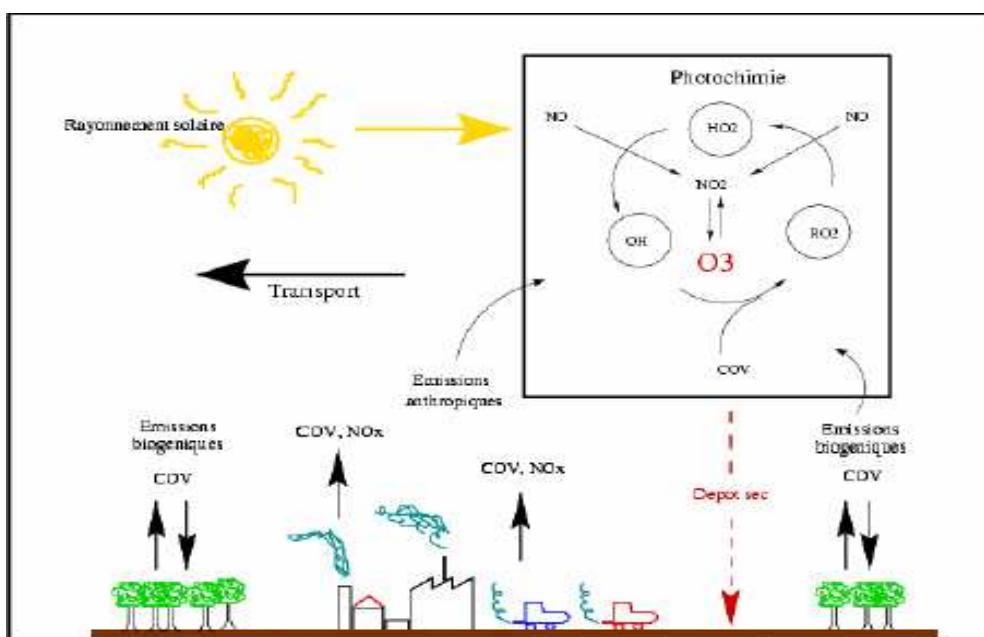


Figure 3 : Polluants et sources

Polluants	Durée de vie
CH <sub>4</sub> Méthane	année
CO Monoxyde de carbone	mois
SO <sub>2</sub> Dioxyde de soufre	jours à mois
NO <sub>y</sub> Composés azotés réactifs	jours à mois
O <sub>3</sub> Ozone	quelques jours
Composés Organiques Volatils	heures à jours
NO <sub>x</sub> Oxydes d'azote NO+NO <sub>2</sub>	Minutes, heures voir jours
Radicaux	millisecondes à secondes
Aérosols	variable

**Tableau 2 : Durée de vie des polluants dans la troposphère**

Au cours de leur séjour dans l'atmosphère, selon leur durée de vie et leur activité chimique, les polluants donnent lieu à différentes réactions photochimiques (Figure 4).



**Figure 4 : Émissions et polluants (wayne, 1991)**

La photochimie et les phénomènes de pollution qu'elle entraîne ont un impact et une dangerosité potentielle sur les êtres vivants et les écosystèmes selon les conditions atmosphériques et les concentrations des différents polluants. L'ensemble des réactions intervenant est décrit par la suite.

### 1.3 : Les polluants : leurs impacts et leur dangerosité

Au cours du dernier siècle, l'apparition d'épisodes de pollution, ayant un impact sur l'homme et les écosystèmes, a fait prendre conscience aux autorités gouvernementales de la nécessité de comprendre et d'évaluer ces phénomènes de pollution. Ils ont été définis selon trois niveaux spatio-temporels :

**-Le niveau local :** Il décrit la pollution de proximité apparaissant localement (de la source polluante à quelques kilomètres) sur quelques minutes ou heures. Les chercheurs, et en particulier Middleton<sup>8</sup> et Master<sup>9</sup>, ont commencé à s'intéresser aux émissions anthropiques locales.

**-Le niveau régional :** Il définit une pollution à longue distance des sources (de 10 à une centaine de kilomètres) sur plusieurs heures ou jours. Elle résulte du transport, de l'évolution chimique et de l'accumulation au cours du temps des polluants émis au niveau local (formation de polluants secondaires).

**-Le niveau global :** Il comprend la pollution planétaire et les changements climatiques (de 100 à plusieurs milliers de kilomètres) sur plusieurs mois ou années. Ce sont en partie les satellites et les techniques modernes de télédétection des années 80 qui ont permis de mettre en évidence l'effet de serre et la destruction de l'ozone stratosphérique.

Des événements tels que les « Smog killer » de Los Angeles en 1944 et de Londres en 1952 ont conduit à des études diverses et aux développements analytiques. Ces phénomènes de « pollution » et leur transport à différents **niveaux** modifient profondément notre environnement. Aujourd'hui, la première préoccupation des gouvernements est d'évaluer ces changements pour en limiter les conséquences sur les êtres vivants. Différents effets majeurs ont pu être ainsi identifiés à plusieurs niveaux (sanitaires, écosystèmes et infrastructures) :

**- Les effets sur la santé :** Les polluants peuvent agir différemment sur le corps humain mais leur impact reste important. La peau et les muqueuses sont sensibles aux vapeurs irritantes et aux phénomènes d'allergie. Le système respiratoire et les alvéoles pulmonaires sont incapables de neutraliser les polluants. Ces derniers s'infiltrant, se dissolvent dans le sang et le système lymphatique. Ils sont alors véhiculés vers les organes où ils s'accumulent. Aujourd'hui, il est possible de connaître l'impact sanitaire d'un certain nombre de polluants<sup>10</sup>.

En 1997, Dab<sup>11</sup> précise que les effets des polluants sur la santé peuvent être aigus, subaigus ou chroniques en fonction de la durée, de la fréquence et du niveau d'exposition. Il montre la dangerosité pour l'homme de vivre dans une atmosphère polluée.

Le tableau 3 ci-dessous récapitule les principaux polluants ainsi que leurs impacts sanitaires.

Principaux polluants	Impacts sanitaires
SOx	Inflammation et altération des voix respiratoires et des fonctions pulmonaires.
NOx	Forte toxicité, altération des fonctions respiratoires, asphyxie, neurotoxique en cas de surexposition.
CO	Fixation sur l'hémoglobine de manière irréversible. Affecte le système cardio-vasculaire, ainsi que le système nerveux (troubles visuels, troubles de la coordination des mouvements. Asphyxie et mort par apoplexie si surexposition
COV	Irritation des muqueuses, composés cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques pour un grand nombre.
O <sub>3</sub>	Fort pouvoir abrasif pour les muqueuses.
Métaux et particules en suspension	Selon la taille, les particules pénètrent plus ou moins profondément dans le système respiratoire. Cela engendre des troubles de différente nature notamment neurologiques.

**Tableau 3 : Principaux polluants et impacts sanitaires**

Dab montre aussi que l'ensemble de ces impacts sur la santé reste évaluable à court terme, mais qu'il est encore impossible de mesurer leur impact humain à long terme, ni si l'homme peut ou ne peut pas s'y adapter.

Si l'impact sur l'être humain est préoccupant, qu'en est-il de la modification globale de l'écosystème des êtres vivants ?

**-Les effets sur les écosystèmes :** Le programme DEFORPA (Dépérissement des forêts attribué à la pollution atmosphérique)<sup>12</sup> et les organismes de recherche associés montrent que les causes de dépérissement d'un environnement peuvent être multiples et complexes. L'atmosphère joue un rôle important par l'impact des polluants qu'elle transporte. Les effets des pluies acides sur les forêts et sur les cours d'eau sont maintenant connus. Cette acidification entraîne de manière souvent irréversible la disparition de la faune et de la flore de l'écosystème touché.

**-Les effets sur les infrastructures et matériaux :** Les effets de la pollution sur les façades des édifices et des immeubles se remarquent par la détérioration des matériaux ainsi que par un ternissement et un noircissement de ces derniers.

Ces effets restent les moins graves car ils n'impliquent pas les êtres vivants mais ils révèlent le degré de pollution de fond d'un environnement.

Aujourd'hui, les rapports de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), l'Institut Français de l'Environnement (IFEN) et autres organismes gouvernementaux comme l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), les Directions Régionales de l'Industrie, la Recherche et l'Environnement (DRIRE), et les laboratoires de recherches, établissent clairement que la terre et l'ensemble des êtres vivants sont en périls. La pollution anthropique est un souci majeur et l'ozone est considéré comme un des polluants dont l'impact sanitaire est le plus important<sup>13</sup>. Il est donc primordial d'évaluer la qualité d'une masse d'air et son évolution au cours du temps.

## **1.4: Moyens et mesures pour caractériser la qualité de l'air**

### **1.4.1: La surveillance de la qualité de l'air: un enjeu mondial**

Ce n'est que depuis les années 1970 que les indices de qualité de l'air ont fait leur apparition dans quelques grandes villes. Leur but principal est d'informer le public non spécialiste sur la pollution atmosphérique de son environnement et les dangers qui sont liés à cette dernière. La mise en place de normes, de réseaux de surveillance et le développement de nouvelles techniques visant à limiter les rejets de polluants est une initiative marginale tant au sein de la communauté européenne que dans le reste du monde. Le sommet de Rio de Janeiro en 1992 et le protocole de Kyoto en 1997 ont accéléré les choses et ont permis une prise de conscience collective quant au réchauffement climatique lié aux rejets de polluants anthropiques et aux gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O et CFC). Régulièrement, des pays tels que la France prennent des mesures institutionnelles pour limiter les rejets<sup>14</sup>. La création de tels réseaux de surveillance reste une initiative marginale effectuée par les pays développés dont la politique est résolument tournée vers l'environnement (la mise en place d'un réseau de surveillance de la qualité de l'air mondiale n'est pas encore une priorité et reste coûteux).

Au sein de la communauté européenne, la France, l'Allemagne et l'Angleterre possèdent des réseaux de surveillance étendus à l'ensemble de leur territoire. Les normes ATMO, qui décrivent la

qualité de l'air, et les seuils d'alerte suivent plus ou moins les consignes de l'Europe, de l'OMS et de la politique de développement du pays.

Les réseaux de qualité de l'air et les dispositions gouvernementales de la France sont décrits sur le site du ministère de l'écologie et du développement durable<sup>15</sup>. Nous en décrivons ici brièvement les principaux points.

#### **1.4.2: La surveillance de la qualité de l'air en France**

Le 30 décembre 1996, la « loi sur l'Air » reconnaît la surveillance et l'étude de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et l'environnement, comme une action d'intérêt général. Elle prévoit que cette mission soit assurée par l'Etat, avec le concours des collectivités territoriales<sup>16</sup>. L'article L221-3 du Code de l'environnement précise que : « Dans chaque région, l'Etat confie la surveillance de la qualité de l'air à un ou des organismes agréés AASQA (Association Agrée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air). Ces organismes agréés doivent associer de façon équilibrée les représentants de l'Etat, des collectivités, des différents organismes contribuant à l'émission de substances surveillées, des associations de protection de l'environnement et de défense du consommateur, et le cas échéant, des personnes qualifiées »<sup>17</sup>.

Le réseau français de la surveillance de la qualité de l'air reste l'un des plus importants en fonction de la superficie du pays (par exemple : région Lyonnaise (France) 0,38 sites de mesures/km<sup>2</sup>, région de Dallas (USA) 0,04 sites de mesures/km<sup>2</sup>). L'ensemble de la France est couvert tant dans les zones urbaines que dans les zones rurales via des stations de mesures mobiles.

Les 40 AASQA mesurent les concentrations des principaux polluants atmosphériques selon l'article L221-1 du code de l'environnement par l'Union Européenne (UE) et par l'OMS<sup>18</sup>. Les techniques de mesures sont spécifiques à chacun des composés et normalisées par l'AFNOR. Ci-après un tableau non exhaustif et récapitulatif des polluants mesurés et des principales techniques d'analyses associées<sup>19</sup>.



Principaux Polluants	Techniques analytiques de mesure
SO <sub>x</sub>	Fluorescence UV
NO <sub>x</sub>	Chimiluminescence
CO	IRTF
COV/HAP	FID et chromatographie/PID
O <sub>3</sub>	Absorption UV
Métaux et particules en suspension	Prélèvements sur filtres, analyses PIXE, ICP et mesures directes par TEOM

**Tableau 4 : Principaux polluants et leur principale technique de mesure**

Depuis 1995, un indicateur global de la qualité de l'air moyenne des agglomérations de plus 100000 habitants a été défini : l'indice ATMO (pour indice ATMOSphérique).

Le principe et l'utilisation de l'indice ATMO ont été définis par un décret de mars 2000<sup>20</sup>, définition actualisée par l'arrêté du 17 mars 2003<sup>21</sup>.

L'indice ATMO est calculé à partir des moyennes des maxima horaires des concentrations en SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et des moyennes journalières des concentrations en particules dont le diamètre est supérieur à 10 µm (PM10). (Voir Annexe I)

Les AASQA sont ensuite tenues d'informer les citoyens en diffusant un bulletin sur la qualité de l'air. Ces bulletins restent un « constat » de la qualité de l'air car ils sont diffusés plusieurs heures après la mesure. L'indice ATMO ne décrit donc pas la qualité de l'air à un instant présent et il ne met pas en garde les populations sur la toxicité potentielle de l'atmosphère. Pour cette raison, la recherche tend à développer des modèles de prévisions numériques de la qualité de l'air.

Depuis 2003, sous l'égide du Ministère de l'Environnement et du Développement Durable et en collaboration avec les AASQA, les DRIRE, l'ADEME, L'INERIS, Météo FRANCE et les laboratoires de recherches, le système PREV'AIR a été mis en place afin de générer et diffuser des cartographies de la qualité de l'air issues de simulations numériques (modèle de chimie-transport CHIMERE et MOCAGE)<sup>22</sup>. CHIMERE est utilisé aujourd'hui dans le cadre du projet PREV'AIR.

## 1.5 : Conclusions

L'ensemble des connaissances apportées par les scientifiques et les organismes étudiant la qualité de l'atmosphère permet d'identifier des composés chimiques et des familles de composés

qui jouent un rôle prépondérant sur les phénomènes de pollution atmosphérique. Ces composés sont les composés traditionnellement mesurés pour la qualité de l'air, c'est-à-dire SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, et CO/CO<sub>2</sub>, auxquels vont s'ajouter les COV du fait de leur fort impact sur le cycle de l'ozone et leur toxicité.

De même, il serait très intéressant de prendre en compte les particules et aérosols en suspension car leurs impacts sanitaires et environnementaux sont importants. La phase aqueuse affecte de manière significative les propriétés physiques, chimiques et radiatives des masses d'air. De la présence d'hydrométéores dépendent non seulement l'efficacité d'une masse d'air à absorber et réfléchir les radiations solaires mais aussi la capacité à modifier la composition chimique de l'atmosphère par la transformation des gaz et des aérosols qui la composent<sup>23&24</sup>.

Dans cette étude, nous nous restreindrons aux composés de la phase gaz et à leur photochimie. Malgré l'essor des modèles de simulations atmosphériques et leurs applications directes sur le terrain<sup>25</sup>, les mécanismes globaux faisant intervenir la phase gaz et la phase aqueuse sont encore incertains. Pour cette raison, seuls les processus s'effectuant au sein de la phase gaz troposphérique seront décrits dans cette étude.

Pour la suite de l'étude, il est primordial d'avoir, d'une part, une description de l'équilibre chimique naturel de la troposphère et d'autre part une connaissance de l'ensemble des réactivités photochimiques qui interviennent dans la destruction de cet équilibre générant les phénomènes de pollution. Seuls les composés ayant un impact direct sur l'équilibre sont pris en considération. Pour cette raison, les SO<sub>x</sub> ont été écartés car ils possèdent une réactivité qui n'intervient pas sur la phase gazeuse mais sur la phase aqueuse.

Nous nous intéresserons donc d'abord au processus photochimique du cycle naturel de l'ozone puis à sa modification en étudiant la réactivité troposphérique des NO<sub>x</sub> et des COV. Dans cette partie, il est nécessaire de présenter les voies de production des radicaux hydroxyles car ces derniers participent à la majeure partie des réactions photochimiques. Ces descriptions réactionnelles permettent d'avoir une compréhension des processus photochimiques généraux qui mènent à la dégradation de la troposphère. Par la suite, la compréhension de cette réactivité générale permet de concevoir un système dont le rôle est de reproduire à petite échelle les processus photochimiques.

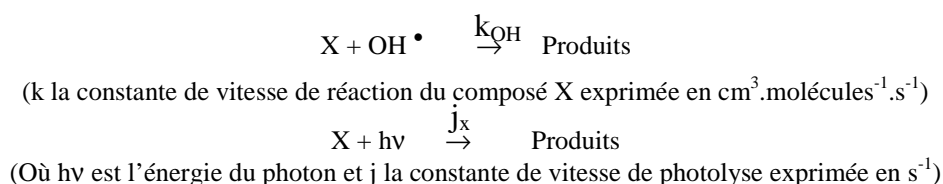
## 2: Photochimie et pollution troposphérique

### 2.1 : Cinétique des réactions photochimiques

La troposphère est la zone de l'atmosphère dans laquelle se déroule la majeure partie des processus de transport des polluants et de pollution photooxydante atmosphérique. L'évolution d'un composé atmosphérique, sa réactivité et son impact dans les processus photochimiques, sont évalués par ses constantes de vitesse de réaction (k), de photolyse (j) et son temps de vie ( $\tau$ ).

Les lois de cinétique réactionnelle permettent d'évaluer la rapidité de la disparition ou de l'apparition des composés présents lors d'une réaction. La réactivité photochimique d'une espèce X dans l'atmosphère se compose de réactions de photolyse initiées par des radiations lumineuses d'origine solaire d'énergie  $h\nu$  et de longueur d'ondes allant de 290 à 400 nm et de réactions thermiques radicalaires dont les principaux initiateurs sont les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ).

De manière générale, les réactions peuvent être décrites de la manière suivante :



#### Réaction 1 : Réactions radicalaires et de photolyses

De ces deux réactions, il est possible d'écrire les deux relations de vitesse suivantes (a) et (b):

$$r_{\text{réact}} = k_{\text{OH}} [\text{X}]^\alpha [\text{OH}^\bullet]^\beta$$

(a) Vitesse de réaction d'un composé x avec les radicaux hydroxyles où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les ordres partiels de chacun des réactifs

$$r_{\text{photolyse}} = j_x \cdot [\text{X}]$$

(b) Vitesse de photolyse du composé X

#### Relation 1 : Constantes de vitesse

La relation 1(a) correspond à une réaction radicalaire souvent d'ordre 2. L'excès de radicaux par rapport au composé permet de considérer la réaction comme étant d'ordre apparent 1.

Remarques : Pour une meilleure lisibilité<sup>26</sup> et comparaison des constantes cinétiques liées aux réactions radicalaires photochimiques, on indique comme indice de la constante  $k$ , le radical intervenant.

$k_{OH}$  est la constante cinétique de la réaction radicalaire faisant intervenir les radicaux hydroxyles sur le composé X.

Dans le cas de la relation 1(b), la constante de photolyse «  $j$  » décrit la fréquence de photolyse du composé X et dépend du flux sphérique (ou flux actinique)  $F(\lambda)$ , du spectre d'adsorption, de sa section efficace  $\sigma(\lambda)$  et du rendement quantique  $\phi(\lambda)$ . Elle est donnée par:

$$j_x = \int F(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot d\lambda$$

### Relation 2 : Constante ou fréquence de photolyse

#### *Le temps de vie d'un composé :*

Le temps de vie d'un composé donne sa durée de vie au cours d'une réaction avec un autre composé ou au cours d'une photolyse. Il dépend des concentrations des composés et des constantes de vitesse de réaction ou de photolyse.

Le temps de vie du composé X au cours d'une réaction avec un autre composé est donnée par :

$$\tau_{OH^\bullet}^x = \frac{1}{k_{OH} [OH^\bullet]}$$

### Relation 3 : Temps de vie d'un composé X lors d'une réaction avec $OH^\bullet$

Dans cette relation, la concentration en  $OH^\bullet$  est constante. Selon la littérature, sa valeur varie de  $10^5$  à  $10^8$  radicaux.cm<sup>-3</sup> selon l'environnement (atmosphère rurale, urbaine ou chambre de simulation).

Pour la détermination des temps de vie, la concentration moyenne troposphérique en  $OH^\bullet$  est de :

$$[\text{OH}^\bullet] = 10^6 \text{ radicaux.cm}^{-3}$$

Le temps de vie d'un composé X au cours d'une photolyse correspond à l'inverse de sa constante de photolyse. Soit :

$$\tau_{h\nu}^x = \frac{1}{j_x}$$

#### Relation 4 : Temps de vie d'un composé X au cours d'une photolyse

## 2.2: La photochimie troposphérique

L'ensemble des polluants, souvent d'origine anthropique, émis en zone troposphérique, possède une importante réactivité qui modifie l'équilibre des principaux cycles chimiques atmosphériques naturels. Ceci donne lieu à une modification de la composition de l'atmosphère et à l'apparition de polluants **potentiellement dangereux** pour les êtres vivants, notamment l'ozone.

### 2.2.1 : L'ozone troposphérique :

La présence d'ozone dans la troposphère est liée aux émissions naturelles de composés précurseurs (émissions volcaniques et bactériennes), au rayonnement solaire et aux éclairs. Le cycle principal de formation-destruction troposphérique de l'ozone et les réactions qui le composent, ont été décrits par Crutzen<sup>27</sup> dans les années 70.

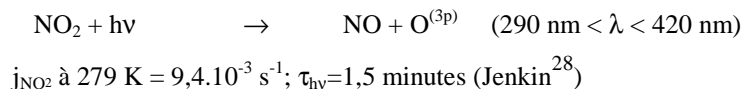
La réaction de formation de l'ozone fait intervenir un atome d'oxygène  $\text{O}^{(3p)}$  et un composé M qui absorbe l'énergie de la réaction et stabilise ainsi la molécule d'ozone:



#### Réaction 2 : Formation de l'ozone

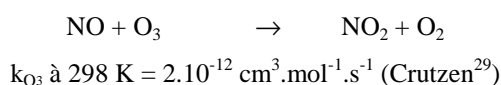
Au sein de la stratosphère, le rayonnement solaire a une énergie suffisante pour dissocier le dioxygène et former un atome d'oxygène  $O^{(3p)}$  (état fondamental).

Ce n'est pas le cas en zone troposphérique. En effet, l'atome d'oxygène  $O^{(3p)}$  présent dans la réaction 2 provient de la photolyse de  $NO_2$ :



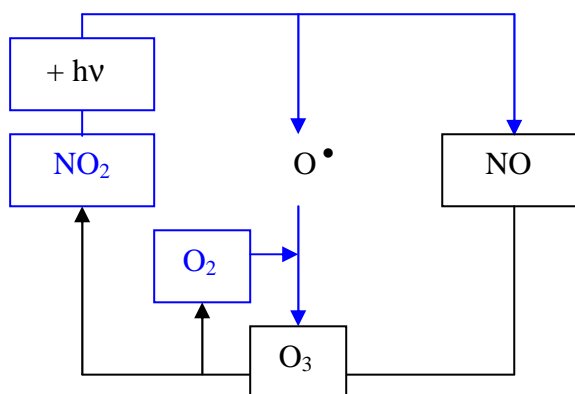
### Réaction 3 : Photolyse de $NO_2$

La réaction 3 conduit à la formation du NO qui réagit avec l'ozone selon la réaction 4 :



### Réaction 4 : Équilibre $NO_2$ et $O_3$

Les réactions 2, 3, et 4 forment le cycle naturel de l'ozone troposphérique :



**Figure 5 : Cycle naturel de formation-destruction de l'ozone**

Ce cycle met en évidence l'équilibre photostationnaire entre les  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ) et  $O_3$ . La concentration en ozone, indépendamment d'autres réactions, s'exprime selon la relation 5 où  $j_{NO_2}$  est la constante photochimique du  $NO_2$  de la réaction 3 et  $k$  est la constante cinétique de la réaction 4 :

$$[O_3] = \frac{j_{NO_2}}{k_{O_3}} \cdot \frac{[NO_2]}{[NO]}$$

### Relation 5: Concentration en ozone en zone troposphérique selon les réactions 2, 3 et 4

La concentration d'équilibre en ozone est de l'ordre de 35 à 45  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (valeur moyenne de l'hémisphère nord)<sup>30</sup>.

Ces valeurs moyennes de concentrations peuvent évoluer suite à l'émission et à la réactivité de certains composés avec l'atmosphère. Ainsi, dans les années 80, Crutzen<sup>27</sup> constate que les polluants modifient l'équilibre du cycle (figure 5). Il montre que l'augmentation de la concentration en ozone dépend de la quantité de polluants anthropiques émis. Selon leurs concentrations et leurs photochimies troposphériques, ils ont un impact différent sur la production d'ozone et modifient la concentration d'équilibre du cycle de l'ozone.

Aujourd'hui, les stations de mesures de la qualité de l'air enregistrent fréquemment des concentrations en ozone supérieures à 100  $\mu\text{g.m}^{-3}$  ou « pic » de pollution.

Finlayson-Pitts<sup>31</sup> mesure l'importance des radicaux de la phase gazeuse et en particulier des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui sont majoritairement présents lors de ces augmentations d'ozone.

En 2000, Jenkin<sup>32</sup> montre que les concentrations en ozone, formées lors de « pics » de pollution, sont contrôlées par les concentrations en polluants, en radicaux libres et les conditions météorologiques (en particulier l'irradiation).

En 2003, Demerjian<sup>33</sup> présente les radicaux hydroxyles comme étant les oxydants majeurs de l'atmosphère : très réactifs, ils interviennent, comme il est décrit par la suite, dans la plupart des processus physico-chimiques existant au sein de l'atmosphère.

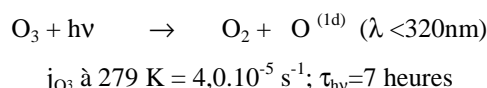
### **2.2.2 : La production de radicaux libres :**

La production de radicaux libres par différentes réactions de photolyses et leur réactivité avec les autres polluants contribuent au déséquilibre du cycle de l'ozone. Les radicaux hydroxyles sont les plus abondants dans la troposphère.

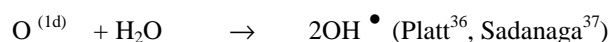
En 1999, Seinfeld<sup>34</sup> décrit les différentes réactions atmosphériques menant à la formation de radicaux hydroxyles. Il montre que les deux principales voies sont la photolyse de l'ozone décrite par Levy<sup>35</sup> et la réaction du radical  $\text{HO}_2^\bullet$  avec  $\text{NO}$ .

**Réactions principales de formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  :****La photolyse de l'ozone :**

Platt<sup>36</sup> montre que la formation des radicaux hydroxyles provient essentiellement de la photolyse de l'ozone selon la réaction suivante.

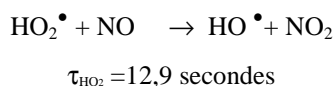


Puis,

**Réaction 5 : Formation de  $\text{OH}^\bullet$  par photolyse de l'ozone**

Dans la réaction 5,  $\text{O}^{(1d)}$  est un état électronique excité de l'atome d'oxygène tandis que  $\text{O}^{(3p)}$  (réaction 3) correspond à son état fondamental.

Levy montre que  $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  d' $\text{O}_3$  peut produire  $9 \cdot 10^7$  radicaux  $\text{OH}^\bullet \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Il y a donc  $1,5 \cdot 10^{-4}$  radicaux  $\text{OH}^\bullet$  produites par molécules d'ozone  $\cdot \text{s}^{-1}$ .

**Réaction du radical  $\text{HO}_2^\bullet$  avec NO :****Réaction 6 : Réaction du radical  $\text{HO}_2^\bullet$  avec NO**

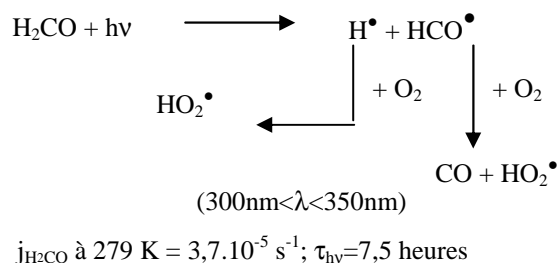
Demerdjian<sup>33</sup> montre que pour des concentrations de 5 à  $10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  de NO et la présence de  $10^8$  radicaux  $\text{HO}_2^\bullet \cdot \text{cm}^{-3}$ , la production de radicaux est de  $2,5 \cdot 10^8$  radicaux  $\text{OH}^\bullet \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les réactions 5 et 6 sont les mécanismes prépondérants de formation de  $\text{OH}^\bullet$ . Cependant, il existe des voies secondaires qui augmentent la part des radicaux hydroxyles présents dans l'atmosphère. Ces voies sont décrites ci-dessous.



**-Réactions secondaires de formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  :****La photolyse du formaldéhyde  $\text{H}_2\text{CO}$  :**

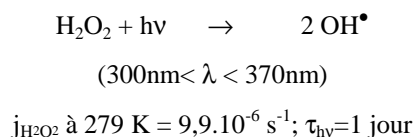
Elle produit des radicaux selon les deux schémas réactionnels suivants :

**Réaction 7 : Photolyse du  $\text{H}_2\text{CO}$** 

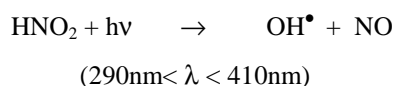
La réaction 7 se poursuit par la réaction 6 pour former à nouveau des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Mais il est aussi possible que 2  $\text{HO}_2^\bullet$  forment  $\text{H}_2\text{O}_2$  et du dioxygène. La photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit aussi des radicaux.

**La photolyse du  $\text{H}_2\text{O}_2$  :**

$\text{H}_2\text{O}_2$ , peu stable, donne lieu à des réactions de photolyse dans la troposphère :

**Réaction 8 : Photolyse du  $\text{H}_2\text{O}_2$** **La photolyse de l'acide nitreux :**

L'acide nitreux se photolyse de la même manière en  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{NO}$ :

**Réaction 9 : Photolyse de  $\text{HNO}_2$**

**-Remarques :**

Les réactions principales et secondaires de production font du radical  $\text{OH}^\bullet$  un oxydant majeur de l'atmosphère qui réagit avec l'ensemble des polluants, entraînant ainsi la modification du cycle de l'ozone.

Les réactions précédentes montrent que la formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  est étroitement liée à la concentration en eau présente dans l'atmosphère et aux irradiations solaires de longueur d'ondes allant de 290 nm à 420 nm. :

- L'humidité joue un rôle important dans la formation de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  car cette dernière a pour origine la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  (réaction 5). Son impact est difficilement évaluable car l'humidité terrestre varie de 30 à 100 % selon la saison et la situation géographique.
- En 2003, Xinrong<sup>38</sup> précise que la quantité de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  produite est proportionnelle à l'intensité d'irradiation solaire. Il est donc possible d'évaluer la production de radicaux par photons absorbés au sein de la troposphère en utilisant le bilan radiatif terrestre.
- Les mesures d'irradiation solaire menées par l'industrie Newport Corp.<sup>39</sup> donnent l'irradiation solaire au sommet de la stratosphère et au sol. Il est possible de déterminer le nombre de photons absorbés par la troposphère. Seuls les photons de longueur d'onde allant de 290 à 400 nm participent à la génération de radicaux hydroxyles et sont donc absorbés lors de leur traversée de la troposphère. Les rapports de la société Newport montrent que les phases gazeuse et aqueuse de la troposphère absorbent  **$0,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$**  en moyenne entre 290 et 400 nm. Le flux moyen d'irradiation, correspondant à cette plage de longueur d'onde, est de  $55,5 \text{ W.m}^{-2}$ , ce qui correspond à  **$9,6.10^9 \text{ photons.s}^{-1}$**  absorbés dans la zone troposphérique et susceptibles d'intervenir dans la formation de radicaux libres hydroxyles. Krol<sup>40</sup> et Spivakovsky<sup>41</sup> donnent une concentration moyenne dans l'atmosphère en radicaux hydroxyles comprise entre  $1-10.10^6 \text{ radicaux.cm}^{-3}$ . Par ailleurs, Finlaysons-Pitts<sup>32</sup> a déterminé en 1986, que la concentration moyenne de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  varie de  $10^5 \text{ radicaux OH}^\bullet.\text{cm}^{-3}$  en zone rurale à  $10^7 \text{ radicaux OH}^\bullet.\text{cm}^{-3}$  en zone urbaine fortement polluée. En utilisant l'hypothèse que les photons de longueur d'onde allant de 290 nm à 400 nm forment dans leur totalité des radicaux hydroxyles, les concentrations précédentes permettent d'évaluer la production maximale de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par photons absorbés par la troposphère (tableau 5).

Les données et résultats obtenus sont repris dans le tableau suivant :

Longueur d'ondes absorbées par la troposphère (nm)	Flux d'irradiation absorbé par la troposphère (W.m <sup>-2</sup> )	Nombre de photons absorbés (photons.s <sup>-1</sup> )	Sites	Concentration en OH <sup>•</sup> (radicaux.cm <sup>-3</sup> )		Production de OH <sup>•</sup> par photons absorbés (radicaux.photon <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )		Référence
				Min.	Max.	Min.	Max.	
290-400	55,5	9,6.10 <sup>9</sup>	Valeur moyenne	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>	1,04.10 <sup>-4</sup>	1,04.10 <sup>-3</sup>	(Krol, 1998 et Spivakovsky, 2000)
			Océanique	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	1,04.10 <sup>-5</sup>	1,04.10 <sup>-4</sup>	(Finlayson-Pitts, 1987)
			rurale	2,5.10 <sup>-5</sup>	2,5.10 <sup>6</sup>	2,6.10 <sup>-5</sup>	2,6.10 <sup>-4</sup>	(Finlayson-Pitts, 1987)
			Urbain moyennement pollué	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>	1,04.10 <sup>-4</sup>	1,04.10 <sup>-3</sup>	(Finlayson-Pitts, 1987)
			Urbain fortement pollué	10 <sup>7</sup>	/	1,04.10 <sup>-3</sup>	/	(Finlayson-Pitts, 1987)
			Chambre de simulation atmosphérique	3,4.10 <sup>7</sup>	/	3,53.10 <sup>-3</sup>	/	(Atkinson, 1994)

**Tableau 5 : Irradiation et concentrations en OH<sup>•</sup> en zone troposphérique**

La production de  $\text{OH}^\bullet$  par photons absorbés au sein de la troposphère varie donc de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  radicaux  $\text{OH}^\bullet \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces résultats nous donnent une idée de l'impact de l'irradiation solaire sur la formation de radicaux. Par ailleurs, pour des masses d'air dont l'humidité relative est comprise entre 10% et 80%, la teneur en molécules d'eau va de  $0,57 \cdot 10^{17}$  à  $4,01 \cdot 10^{17}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$  pour des conditions standards de température et pression de 20°C et 1 atm. Il est donc possible de considérer que la concentration en eau atmosphérique n'est pas un facteur limitant de la production de radicaux hydroxyles.

### **2.2.3 : La photochimie des composés azotés :**

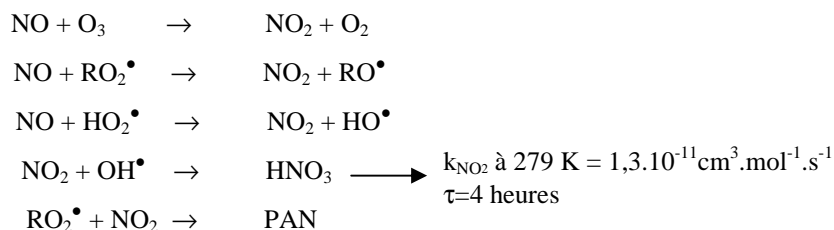
Différents composés azotés sont présents dans l'atmosphère. Le plus important en quantité est l'oxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}$ , chimiquement inerte et dont le temps de vie est de 100 ans. Il provient des processus biologiques ( $\text{NO}_3^- + \text{bactéries} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ )<sup>42</sup>.

L'oxyde d'azote  $\text{NO}$  et le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  sont décrits comme des « traceurs » des émissions polluantes. Ils ont été regroupés sous le diminutif de  $\text{NO}_x$ .

L'oxydation rapide de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  permet à ces composés d'interagir rapidement au sein des processus chimiques atmosphériques. Comme nous le verrons dans les paragraphes 2.3.1 et 2.3.2, ils interviennent dans la modification du cycle de formation-destruction d'ozone et ont un effet, selon leurs concentrations, sur la production d'ozone.

Présents en quantité importante à proximité des sources de polluants liées aux combustions, ils sont un bon indicateur de pollution. Par ailleurs ce ne sont pas les seuls composés azotés intervenant dans les phénomènes de pollution. La famille des  $\text{NO}_y$  a été définie pour évaluer l'impact des différents composés azotés sur une masse d'air. Cette famille regroupe les  $\text{NO}_x$ , les peroxyacétylnitrates (PAN) qui sont les composés majoritaires ainsi que  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  et  $\text{NO}_3^-$ .

Les principaux acteurs des réactions atmosphériques sont  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$ . Leur réactivité dans l'atmosphère est la suivante :



### Réaction 10 : Photochimie des composés azotés

De part sa structure, la présence de PAN dans une masse d'air est représentative d'une forte réactivité photochimique entre les  $\text{COV}^{43}$  et les composés azotés. Le rapport  $[\text{PAN}]/[\text{NO}_x]$  donne une indication sur l'origine et la réactivité de la masse d'air.

Si les  $\text{NO}_y$  sont des indicateurs des réactions dont la masse d'air a été le siège et de son parcours spatio-temporel, ils ne semblent pas aptes à décrire la dangerosité potentielle de l'atmosphère présente. Par ailleurs, les  $\text{NO}_x$  seuls semblent être de meilleurs référentiels en terme d'« émission polluante » et d'indicateurs de la qualité de l'air.

#### 2.2.4 : La photochimie générale des Composés Organiques Volatils (COV)

Selon la réglementation européenne, est considéré comme COV « tout composé organique émis dans l'atmosphère participant à des réactions photochimiques et ayant une tension de vapeur supérieure à 0,1 mm Hg dans les conditions standards (20°C à 1 atm) ».

En 1998, Le Cloirec<sup>44</sup> a déterminé que les COV, qui tiennent une place importante dans les phénomènes de pollution photochimique, sont essentiellement composés des familles chimiques suivantes : les aromatiques, les alcanes, les hémiterpènes (cas de l'isoprène), les terpènes et les composés carbonylés.

Emis dans l'atmosphère, ils subissent une oxydation initiée le plus souvent par les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ , selon le schéma réactionnel en quatre étapes décrites ci-dessous dans le cas d'un alcane ( $\text{RH}$ )<sup>45</sup> :

- attaque par le radical hydroxyle :

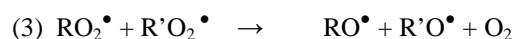


$k_{\text{RH}}$  à 279 K = de  $10^{-11}$  à  $8,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\tau$  = De 1 heures à 4 jours

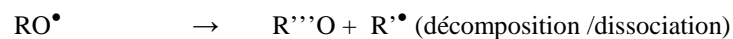
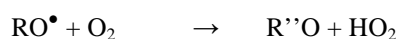
- formation de peroxyde par addition d'oxygène moléculaire :



- réduction du peroxyde par  $\text{NO}^{(1)}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet^{(2)}$  ou par un second radical peroxyde  $^{(3)}$ :



- évolution de  $\text{RO}^\bullet$  :



### Réaction 11 : Photochimie générale des COV

Comme l'a montré Laval-Szopa<sup>46</sup> en 2003, il est possible, à partir des quatre étapes ci-dessus de donner la réactivité générale des différentes familles de COV.

Cette voie est la principale. Il existe cependant d'autres réactions selon la nature des COV et qui font intervenir l'ozone et le  $\text{NO}_3$  pour former des composés tels que le PAN et les peracides.

Les réactions décrites ci-dessus permettent donc de prévoir de manière générale la réactivité des COV. Selon la famille à laquelle appartient le composé, les intermédiaires et les vitesses de réaction sont différents. Il est donc important d'avoir connaissance des voies réactionnelles des différentes familles de COV et leur impact respectif sur le cycle de formation de l'ozone.

#### 2.2.5: La photochimie de différents COV, les constantes cinétiques associées

Sur ce constat, Atkinson<sup>47, 48 & 49</sup> s'est efforcé, dans les années 90, de comprendre la réactivité spécifique de chaque famille de COV et de calculer les différentes constantes cinétiques des réactions.

Celles-ci décrivent le degré de réactivité d'un composé. Les intermédiaires formés au cours des réactions permettent de mieux appréhender la notion de modification d'une masse d'air. Plus la

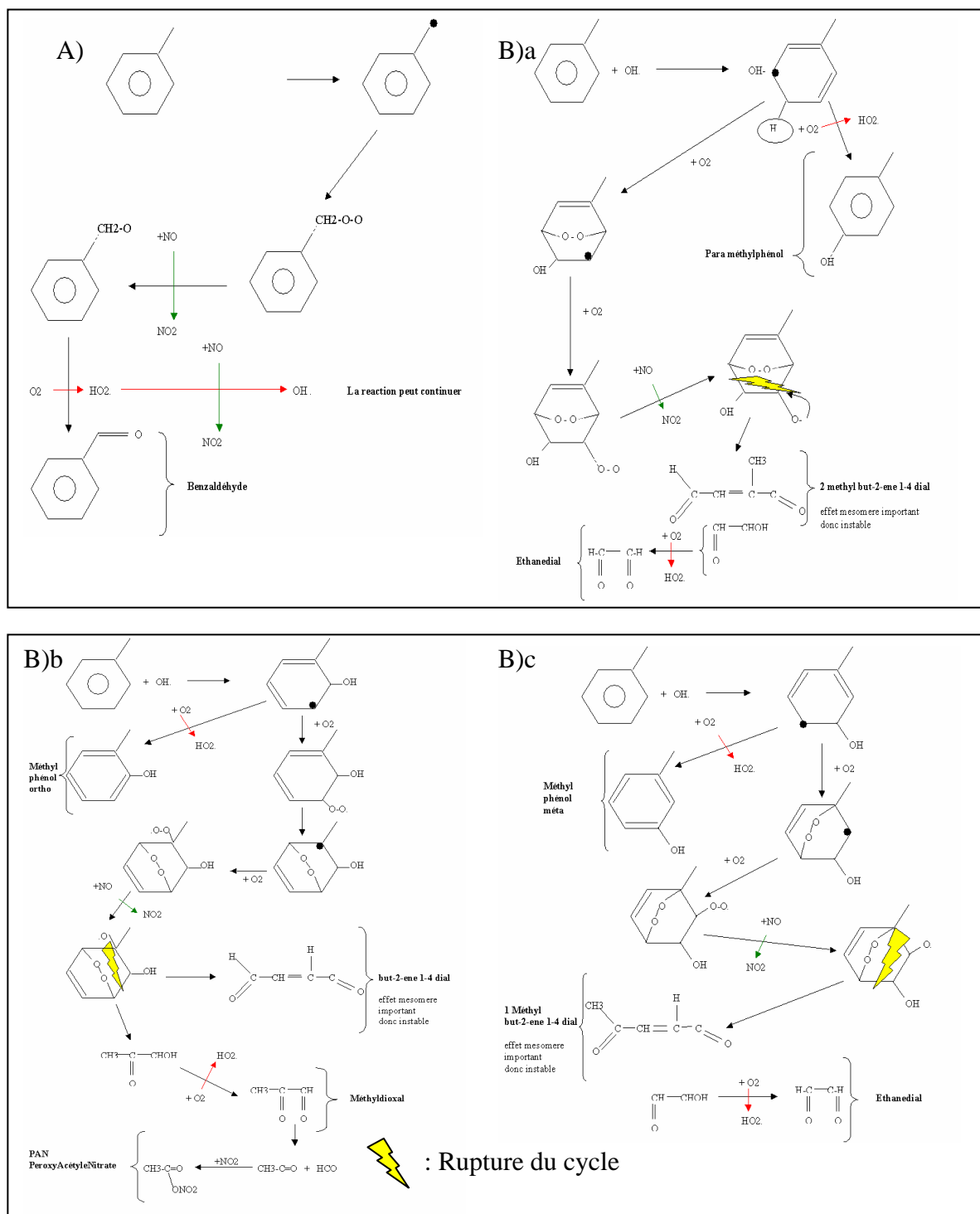
formation d'intermédiaires est importante, plus le système met du temps à revenir à son état initial. Aussi l'augmentation et l'accumulation en polluants génèrent des pics de pollution photochimique.

Il est donc possible de reprendre les recherches d'Atkinson pour un COV appartenant à chacune des familles chimiques suivantes : les aromatiques, les alcanes, le cas particulier de l'isoprène, les terpènes et les composés carbonylés. Pour chaque composé choisi, la réactivité photochimique est décrite sous forme de schéma réactionnel global pour les différents sites d'attaques.

Ne sont présentés ici que les mécanismes correspondant au toluène et à ses produits de dégradation qui ont été étudiés dans la partie expérimentale.

**Photochimie d'un COV aromatique : le toluène**

Dans la troposphère, le toluène réagit essentiellement avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  en suivant les quatre étapes vues précédemment.



**Réaction 12 : Photochimie atmosphérique du toluène (Carlier, 2003)**



La réaction A) décrit l'attaque des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sur le groupement méthyl du toluène. Il faut remarquer l'intervention directe du dioxygène et des  $\text{NO}_x$ , pour conduire à la formation du benzaldéhyde et permettant la poursuite de la réaction radicalaire.

Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  ont la possibilité d'attaquer de trois façons le cycle aromatique B)a, B)b, B)c). Ces trois attaques formeront des composés intermédiaires différents. On note à chaque fois la rupture du cycle.

Le mécanisme B)a donne les intermédiaires suivants : le paraméthylphénol et l'éthanedial, le 2-méthylbut-2-ène 1-4 dial. La deuxième attaque B)b forme l'orto-méthylphénol, le méthyl dioxal et le PAN. La troisième attaque B)c génère du méta méthylphénol et de l'éthanedial.

Finalement, les réactions ci-dessus montrent la formation de benzaldéhyde, de phénol et de composés dicarbonylés. Chaque intermédiaire donne lieu à de nouveaux mécanismes réactionnels radicalaires.

Composé	$k_{\text{OH}^\bullet}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Atkinson, 1992)	$j$ ( $\text{s}^{-1}$ ) (Atkinson, 1992)	Intermédiaires formés
Toluène	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$0,29 \cdot 10^{-5}$	Orto/méta/para méthyl phénol, benzaldéhyde, éthanedial, PAN

**Tableau 6 : Constantes de réactions et intermédiaires du toluène**

La constante de vitesse permet de calculer la durée de vie du toluène. Cette dernière est inférieure à 40 heures comme pour la majorité des COV aromatiques.

### ***Photochimies des alcanes, de l'isoprène, des terpènes et des composés carbonylés***

Les schémas réactionnels des différentes familles de COV sont présentés en annexe II pour des composés types. Les composés choisis sont l'heptane pour les alcanes, l'isoprène et l' $\alpha$ -pinène pour les terpènes, et enfin, le benzaldéhyde et le formaldéhyde pour les composés carbonylés. Ces composés sont représentatifs des schémas réactionnels des différentes familles de COV au sein de la troposphère. Pour chaque composé type, le tableau ci-dessous résume les valeurs des constantes de réactions rencontrées :

Composés	$k_{OH}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$j$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Intermédiaires formés
Heptane	$7,08 \cdot 10^{-12}$ (Atkinson, 1992) <sup>48</sup>	/	Aldéhydes et cétones de 1 à 4 atomes de carbone
Isoprène	$1,01 \cdot 10^{-10}$ (Atkinson, 1992) <sup>48</sup>	$0,39 \cdot 10^{-4}$ (Atkinson, 1992) <sup>47</sup>	Formaldéhyde, méthylvinylcétone, macroléine, PAN, méthylPAN, méthylfurane et hydroxy-méthylbutyl-ène-one (Myoshi et al, 1994) <sup>50</sup>
$\alpha$ -pinène	$53,7 \cdot 10^{-12}$ (Atkinson, 1990) <sup>45</sup>	$0,30 \cdot 10^{-4}$ (Atkinson, 1992) <sup>47</sup>	Formaldéhyde, acétone, glyoxal, PAN (Grosjean, 1992) <sup>51</sup>
Formaldéhyde	$9,37 \cdot 10^{-12}$ (Atkinson, 1990) <sup>45</sup>	/	CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , PAN
Benzaldéhyde	$14,0 \cdot 10^{-12}$ (Clifford, 2005) <sup>52</sup>	/	Benzène, formaldéhyde, acétone, PAN (Mellouky, 2003) <sup>53</sup>

**Tableau 7 : Constantes de réactions et intermédiaires de différents COV**

Toutes les familles chimiques participent donc à des réactions de dégradations radicalaires par addition de radicaux hydroxyles, mais aussi pour certains, à des réactions de photolyse. Le tableau 7 permet de constater que la réactivité de l'isoprène est la plus élevée parmi celles des COV. Martin<sup>54</sup> a montré que 95 % de son oxydation se fait par les radicaux OH<sup>•</sup>. La réactivité avec les NO<sub>x</sub> donne lieu à la formation de PAN pour toutes les espèces sauf les alcanes. Le formaldéhyde est l'intermédiaire commun aux différentes familles et sa dégradation en CO<sub>2</sub> montre qu'une atmosphère polluée effectue donc une « auto-épuration » de ces polluants par dégradations radicalaires successives.

Comme il est décrit en Annexe II, lors de leurs dégradations photochimiques, les composés contribuent de manière plus ou moins importante à la formation et à l'accumulation d'ozone. Pour évaluer concrètement, l'impact des COV sur la production d'ozone troposphérique, il est nécessaire de connaître les temps de vie des composés, leurs concentrations émises ainsi que celle en NO<sub>x</sub> et enfin leur indice MIR (Maximum Incremental Reactivity) respectifs.

## 2.3: Conséquences et conclusions

L'étude bibliographique prévoit donc l'implication des différents COV dans la modification du cycle naturel de l'ozone. Brasseur<sup>55</sup> montre que les temps de vie très courts des COV et leur dégradation en intermédiaires réactionnels (qui sont eux-mêmes dégradés) contribuent à la formation des épisodes de pollution photochimique par accumulation d'ozone.

Ils précisent que les aromatiques, les terpènes, l'isoprène et les carbonylés participent à des réactions qui conduisent à la formation d'ozone. De plus, leur photochimie génère en grande partie de composés carbonylés supplémentaires. La conséquence la plus importante de cette « auto-épuration » des COV par les radicaux est la modification du cycle de formation-destruction de l'ozone (figure 6) et cela dans des temps très courts (de 1 heures à 48 heures). En effet, les constantes de réactions  $k_{OH\bullet}$  des COV permettent la détermination de leur temps de vie  $\tau_{OH\bullet}$ . Plus la valeur de la constante est importante, plus le composé a une durée de vie courte. L'impact du COV sur la modification du cycle est ainsi d'autant plus fort que la valeur de la constante de réaction du composé est élevée et que le nombre d'intermédiaires est lui aussi important. La constante de réaction et les intermédiaires formés décrivent ainsi le degré de réactivité du COV.

Les réactivités respectives des COV montrent que la modification du cycle se fait essentiellement suite à des réactions radicalaires initiées par les radicaux  $OH\bullet$  et à la consommation des  $NO_x$  présents. Le système génère ainsi des intermédiaires et des radicaux  $HO_2\bullet$  qui réagissent à leur tour. Le tableau ci-dessous donne les temps de vie des composés lors des processus radicalaires photochimiques pour les composés qui ont été choisis :

Composés	$\tau_{vie}$
Toluène	39 heures
Heptane	38 heures
Isoprène	2,7 heures
$\alpha$ -pinène	5 heures
Formaldéhyde	28 heures
Benzaldéhyde	19 heures

**Tableau 8 : Temps de vie des composés dans l'atmosphère (Atkinson, 1998)**

### **2.3.1 : Le cycle de formation-destruction de l'ozone modifié :**

La phase gaz de l'atmosphère, suivant sa composition, a donc une réactivité photochimique qui tend à modifier l'équilibre du cycle de l'ozone. Essentiellement basé sur les radicaux, les NO<sub>x</sub> et les COV, l'ensemble de ces réactions engendre un processus de dégradation des COV présents dans la troposphère<sup>56</sup> qui entraîne une accumulation d'ozone en zone troposphérique.

Il est possible de décrire un schéma des processus photochimiques atmosphériques des espèces impliquées dans ce déséquilibre.

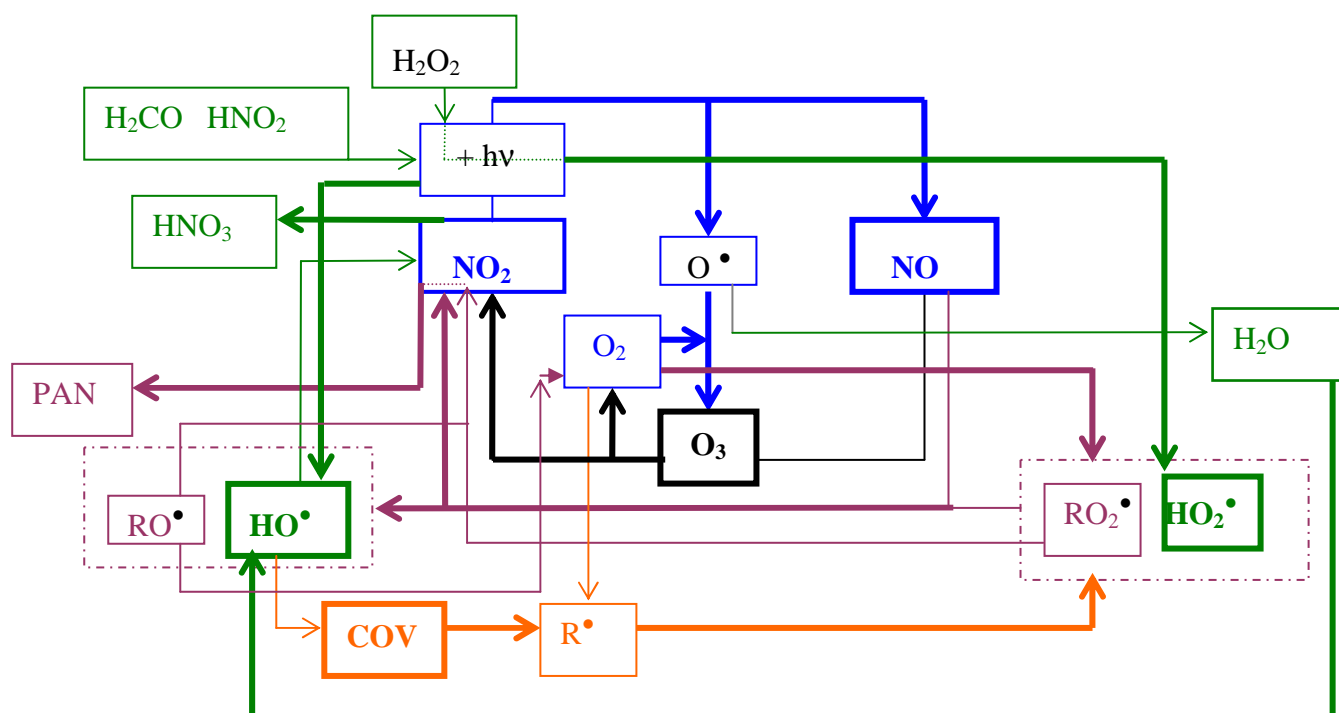
Ce schéma réactionnel se déroule en trois étapes :

1 : Attaque de radicaux libres

2 : Oxydation par O<sub>2</sub>

3 : Réduction de NO en NO<sub>2</sub>

Les polluants, dont les COV, ont tendance à déséquilibrer la stabilité de l'atmosphère générant ainsi des périodes de pollution dangereuses pour l'homme et son écosystème. La figure 6 décrit le cycle de formation-destruction de l'ozone troposphérique schématisant l'ensemble des processus exposés précédemment.



$\rightarrow$	réactivité naturelle de l'ozone	$\rightarrow$	réactivité principale des COV
$\rightarrow$	réactivité naturelle des NOx	$\rightarrow$	réactivité secondaire des COV radicalaires/Radicaux avec les
$\rightarrow$	réactions principales de production de radicaux		NOx

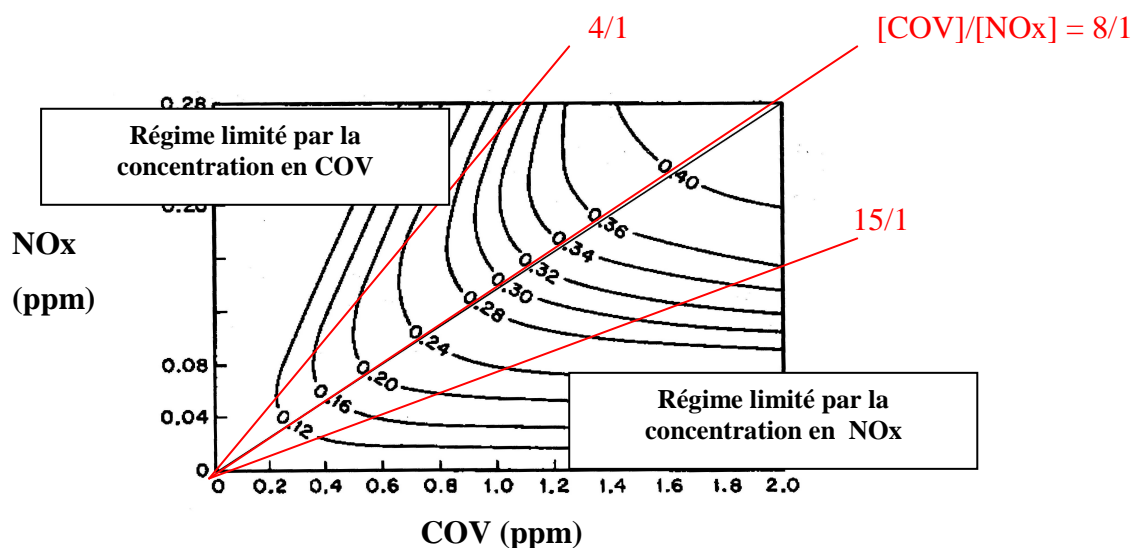
Les flèches «  $\rightarrow$  » lient les réactifs, tandis que les flèches «  $\rightarrow$  » indiquent le/les produit(s) de réaction. Les composés références des différents cycles sont encadrés « en gras ».

Figure 6 : Cycle de formation-destruction de l'ozone modifié

Dans le cycle décrit, NO réagit avec les  $\text{RO}_2^\bullet$  pour donner  $\text{NO}_2$ , entraînant une augmentation de la concentration en  $\text{O}_3$ . La présence de NO ne suffit plus à maintenir le cycle en équilibre car il ne consomme pas suffisamment d' $\text{O}_3$ . C'est le phénomène de pollution photochimique par accumulation de  $\text{O}_3$ <sup>57</sup>. Il existe donc une relation entre la production de  $\text{NO}_2$ , la consommation des COV par NO et l'accumulation d'ozone. Le rapport COV/ $\text{NO}_x$  introduit l'impact des concentrations troposphériques en COV et en  $\text{NO}_x$  sur la production d'ozone. Ce rapport est donné par le diagramme isoligne de Carlier et permet de déterminer des régimes de production photochimique d'ozone dits « états limités »<sup>58</sup>.

### **2.3.2 : Les « états photochimiques limités » par $\text{NO}_x$ et COV ou diagramme isoligne de l'ozone:**

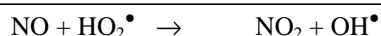
Ces « états photochimiques limités » sont présentés dans le diagramme suivant qui montre que la production d'ozone peut être limitée selon les concentrations en  $\text{NO}_x$  ou en COV.



**Figure 7 : Isolignes de l'ozone en fonction des  $\text{NO}_x$  et COV**

Sur la figure 7 représentant le diagramme de Carlier, trois zones apparaissent en fonction des concentrations en COV et  $\text{NO}_x$  atmosphériques:

- Si  $[\text{COV}]/[\text{NO}_x] > 15$  : La durée de vie et les concentrations en  $\text{OH}^\bullet$  sont abaissées car ils réagissent rapidement avec les COV majoritairement présents. La réaction des  $\text{HO}_2^\bullet$  par NO contrôle le flux des  $\text{OH}^\bullet$  :



### Réaction 13 : réaction des radicaux $\text{HO}_2^\bullet$ avec NO

Cette réaction entretient la destruction des COV. La production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  va gouverner la formation de  $\text{O}_3$ . Une réduction de la concentration en COV ne provoque pas de diminution de la concentration en ozone, seule une réduction de la concentration en  $\text{NO}_x$  (donc de NO) est efficace. Ceci se traduit par des isoplèthes horizontales.

#### - Si $[\text{COV}]/[\text{NO}_x] < 4$ :

Les  $\text{NO}_x$  inhibent la photoxydation des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  par la consommation de ces derniers suivant la réaction :



### Réaction 14: Réaction de réduction des $\text{HO}^\bullet$ par $\text{NO}_2$

Une augmentation de la concentration en ozone est observée quand les concentrations en  $\text{NO}_x$  diminuent car les radicaux, non-consommés par la réaction précédente, peuvent réagir avec les COV. Ainsi seule la diminution de la concentration en COV est efficace pour réduire la production d'ozone. Les isoplèthes sont pratiquement verticales.

- Si  $4 < [\text{COV}]/[\text{NO}_x] < 15$  : La production en ozone dépend des concentrations en COV, de la production de radicaux selon la réaction précédente et donc de la concentration en  $\text{NO}_x$ . Les concentrations en ozone diminuent suite à une réduction conjointe des émissions de COV et de  $\text{NO}_x$ .

La connaissance des concentrations en COV et en  $\text{NO}_x$  permet donc de connaître l'« état limité » de la masse d'air et donc de prévoir son évolution au cours d'un épisode de pollution photochimique. Par contre, il est impossible d'évaluer, à partir du diagramme, l'impact respectif des différents COV sur la production d'ozone en fonction de la concentration en  $\text{NO}_x$ .

Pour pouvoir cibler les COV participant à la formation d'ozone, il faut donc utiliser les indices MIR développés par Carter.

### **2.3.3: Les indices MIR**

Dans les années 80, Carter<sup>59</sup> tente d'évaluer la capacité de formation d'ozone par la dégradation des COV à l'aide d'un modèle numérique. Il met en place l'échelle ou indice MIR (Maximun Incremental Reactivity) qui correspond à la variation de la concentration en ozone rapporté à la variation de concentration en COV émis dans l'atmosphère.

La détermination de l'indice MIR se base sur le calcul du facteur IR (Incremental Reactivity) de chaque COV. Le facteur IR est décrit de manière succincte par Kelly et Chang<sup>60</sup> par la relation suivante :

$$IR = \frac{\Delta[O_3]}{\Delta[COV]}$$

#### **Relation 6 : Facteur IR**

L'indice MIR correspond au facteur IR calculé pour des conditions expérimentales optimales de formation d'ozone. La concentration en NOx est donc choisie pour éviter l'état limité COV/NOx < 4 où la concentration en NOx limite théoriquement la production d'ozone.

Il tient donc compte de la réactivité respective des COV vis-à-vis des radicaux hydroxyles et des NOx. Ainsi, plus l'indice MIR est important, plus la quantité d'ozone produit est élevée et plus la formation d'oxydants ou polluants secondaires est également importante. Le tableau suivant présente les différents indices MIR pour les composés vus précédemment.

<b>Composés</b>	<b>Indice MIR (Carter, 1994<sup>61</sup>)</b>
Toluène	2,7
Heptane	0,81
Isoprène	9,1
α-pinène	3,3
Formaldéhyde	7,2
Benzaldéhyde	-0,5

**Tableau 9 : Indice MIR**

Avec une durée de vie de quelques heures et un indice MIR de 9,1 l'isoprène est le composé le plus réactif de l'atmosphère et participe, selon l'indice MIR, de manière importante à la production



d'ozone. La majeure partie de sa dégradation se fait par réaction avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Il en est de même pour le formaldéhyde avec un indice MIR de 7,2. Leur indice MIR dépend faiblement de la concentration en  $\text{NO}_x$ .

Pour le toluène et l' $\alpha$ -pinène, on constate des indices MIR respectivement de 2,7 et 3,3. Il contribue aussi fortement à la formation d'ozone pourtant leur indice est faible en comparaison des composés précédents. Carter<sup>61</sup>, en faisant varier les conditions expérimentales dont les concentrations en  $\text{NO}_x$ , constate que leur indice MIR décroît lors de la diminution de la concentration en  $\text{NO}_x$ .

Les indices MIR négatifs indiquent que les composés ne participent pas à la formation d'ozone troposphérique. C'est le cas du benzaldéhyde, qui est toxique, mais qui ne participe à l'accumulation d'ozone.

L'isoprène et le formaldéhyde représentent, pour la suite de l'étude, les composés qui participent le plus à la formation-accumulation d'ozone. Par ailleurs, ils ne sont pas représentatifs de phénomènes de pollution d'origine anthropique. Lerda<sup>62</sup> montre que l'isoprène est un polluant essentiellement d'origine biogénique soit naturel, et que le formaldéhyde est un polluant secondaire soit le produit de processus photochimiques passés. Ces composés ne peuvent pas être utilisés comme des traceurs de la pollution d'origine anthropique.

Grosjean et Rasmussen<sup>63</sup> apportent des informations sur les concentrations moyennes de certains COV qui permettent de discuter sur la part de chacun dans la formation d'ozone au sein d'une masse d'air troposphérique. Le tableau ci-dessous présente les concentrations moyennes de COV en zone urbaine polluée (Porto Alegre, Brésil).

COV	Teneurs en ppbV (Grosjean et Rasmussen, 1998)
Toluène	43,1
Heptane	14,2
Isoprène	0,7
$\alpha$ -pinène	5
Formaldéhyde	/
Benzaldéhyde	4,8

**Tableau 10 : Concentrations de différents COV en zone urbaine polluée**

Le toluène a des concentrations d'émission d'environ 60 fois supérieures à celle de l'isoprène. Même si sa réactivité est moindre, le toluène contribue donc plus fortement à la formation d'ozone en troposphère libre. Le formaldéhyde et le benzaldéhyde sont des intermédiaires réactions du

toluène, les concentrations de ces composés décrivent les processus de dégradation photochimiques passés du toluène.

### **2.3.4: Conclusion**

L'étude bibliographique montre que la formation de pics d'ozone est principalement due aux interactions en phase gazeuse de la troposphère entre les COV émis et les NOx en présence de radiations solaires. La réactivité des COV et les indices MIR montrent que l'augmentation et l'accumulation d'ozone sont particulièrement liées à la dégradation des COV par les radicaux hydroxyles. La concentration en NOx joue le rôle de facteur limitant et contrôle la formation des radicaux.

La pollution photochimique tient donc à 5 paramètres : l'irradiation incidente, la concentration en OH<sup>•</sup>, la nature et la concentration des COV présents et enfin la concentration en NOx.

Le diagramme isoligne de Carlier montre qu'à partir de l'estimation de la concentration en COV dans l'atmosphère et de la teneur en NOx, il est possible de connaître la quantité d'ozone présente dans la troposphère. Ce diagramme est l'un des outils les plus simples pour l'évaluation des épisodes photochimiques en fonction des concentrations. Par contre il ne tient pas compte de la composition du mélange atmosphérique et donc de l'impact respectif des différents COV. Ce diagramme n'est donc pas applicable à des sources spécifiques de polluants.

Aujourd'hui, il est possible d'avoir une approche globale des phénomènes atmosphériques ainsi que de la réactivité des espèces présentes dans la troposphère. Les mesures effectuées par les réseaux de la qualité de l'air alimentent les modèles mathématiques pour prévoir les pics de pollution. Malgré l'essor de l'informatique, les temps de calcul et les algorithmes restent longs (24-48 heures). Il n'est donc pas possible de prévoir un épisode de pollution ou de détérioration de la qualité de l'air en temps réel.

Dans le cadre du projet « DPA », la photocatalyse sur un semi-conducteur, processus de catalyse hétérogène sous irradiation lumineuse, est un procédé permettant de dégrader les COV. Dans les paragraphes suivants, il est montré que la photocatalyse permet d'obtenir des cinétiques plus rapides qu'en photochimie. Ainsi une réaction chimique qui se déroule en quelques heures au sein de la troposphère peut être réalisée en quelques minutes par un processus photocatalytique qui conduit à la dégradation de composés organiques. L'hypothèse posée est que la photocatalyse peut reproduire les dégradations photochimiques du toluène permettant d'évaluer ainsi, sur une courte échelle de temps, l'évolution chimique d'un mélange gazeux composé de toluène. Il est cependant fondamental

dans le cadre de cette étude de vérifier que les mécanismes réactionnels entre la photochimie et la photocatalyse sont analogues pour envisager l'utilisation de cette dernière comme procédé de vieillissement artificiel d'une masse d'air.

### *3: La photocatalyse*

Dans un premier paragraphe, nous présenterons les principes généraux de la photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$ , puis nous détaillerons les mécanismes réactionnels intervenant lors de dégradation de COV spécifiques. La compréhension des mécanismes de photodégradation spécifiques aux différentes familles de COV nous permettra de comparer les mécanismes intervenant en photocatalyse et en photochimie.

Avant de commencer la description des mécanismes réactionnels de la photocatalyse, il est important d'apporter une précision sur le terme de photocatalyse : les réactions de photocatalyse se déroulent à l'interface d'un catalyseur irradié et de composés contenus dans l'effluent, il y a donc la présence de deux phases (solide/particulaire et liquide/gazeuse), la photocatalyse est alors définie comme étant un processus de catalyse hétérogène.

## **3.1: Introduction**

### **3.1.1: Historique**

Certains oxydes métalliques (dont le  $\text{TiO}_2$ ), sous exposition de lumière, ont la propriété de photo-oxyder les composés organiques. Si la photoactivité des oxydes métalliques est connue depuis au moins 80 ans, ce n'est que depuis les années soixante dix que la recherche s'intéresse aux différents processus de la photochimie des oxydes métalliques. De 1969 à 1972, Fujishima et Honda<sup>64</sup> démontrent la faisabilité de l'électrolyse de l'eau avec une anode composée de  $\text{TiO}_2$  pur irradiée par une lampe UV et une cathode de platine.

A partir de cette observation, la plus grande partie des travaux porteront sur la photoactivité du  $\text{TiO}_2$ . On parlera de photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$ . En 1977 et 1985, Augustynski<sup>65</sup> et Rajeshwae<sup>66</sup> tendent à modifier la photoréponse spectrale du  $\text{TiO}_2$  par le biais du dopage. L'incorporation de métaux tels que le chrome, le nickel ou le manganèse déplace le spectre de photoréponse du dioxyde de titane de l'UV vers le visible.

Dans les années 80, les chercheurs étudient la capacité du  $\text{TiO}_2$  à photocatalyser de nombreuses réactions. En 1982, Pichat et Hermann<sup>67</sup> mettent en place deux types de réacteurs l'un statique et l'autre dynamique en phase gaz avec comme principal photocatalyseur le  $\text{TiO}_2$ . Ils parviennent à oxyder des composés tels que l'isobutane, le propène, les alkyls toluènes, les butanols et l'ammoniac. Ils montrent ainsi l'intérêt de la photocatalyse dans le traitement de l'air. Les travaux se poursuivent et s'étendent au traitement de l'eau. En 1983, Pruden et Ollis<sup>68</sup> étudient la photodégradation des hydrocarbures chlorés et en 1984, Matthews<sup>69</sup> oxyde des hydrocarbures aromatiques.

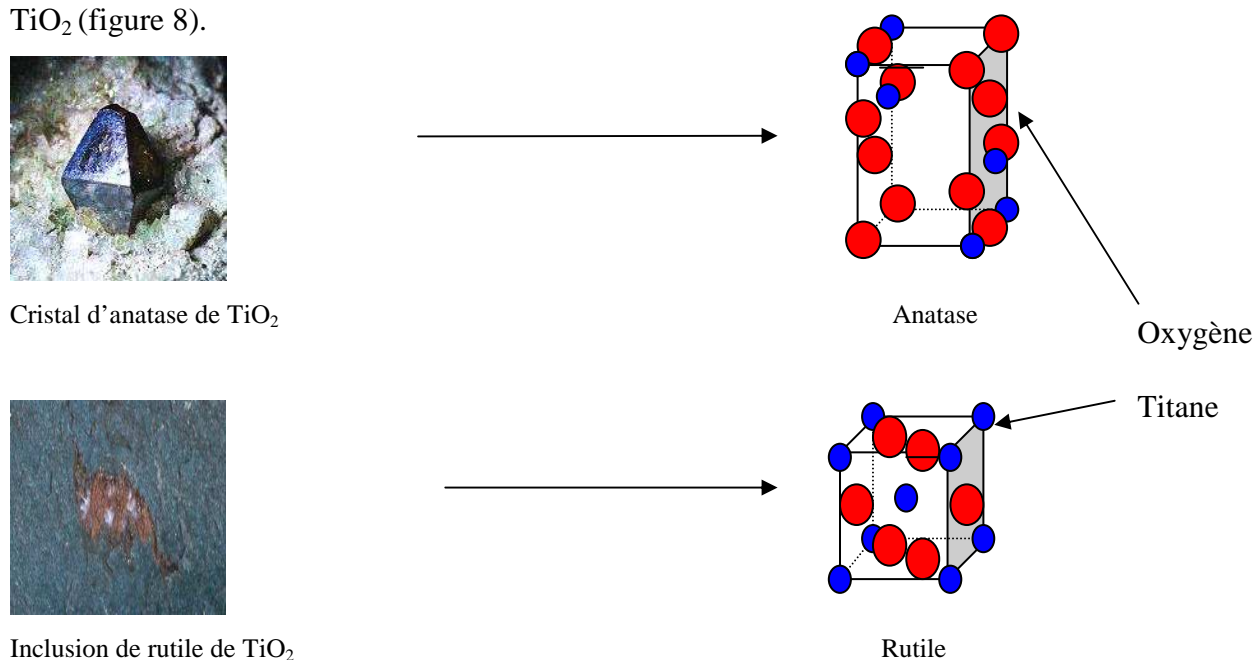
Le  $\text{TiO}_2$  est aujourd'hui le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse.

Quelles sont les propriétés qui lui confèrent un si grand intérêt scientifique et industriel ?

### **3.1.2: Le dioxyde de titane**

Son très fort pouvoir oxydant sous irradiation UV, sa stabilité et sa non-toxicité font du  $\text{TiO}_2$  un matériau catalytique simple et performant en terme de dépollution d'environnement aqueux et gazeux. Il permet de travailler à température et à pression ambiantes, sans ajout d'espèces chimiques. Le  $\text{TiO}_2$  existe sous sept variétés allotropiques. Quatre d'entre elles présentent des formes cristallines stables : l'anatase et le rutile (très répandues), ainsi que la brookite et la columbite (rares).

L'anatase et le rutile se révèlent aussi être les structures cristallines les plus performantes pour générer des radicaux comme l'a montré Albaret<sup>70</sup> par la modélisation des systèmes cristallins du  $\text{TiO}_2$  (figure 8).



**Figure 8 : Formes cristallines du  $\text{TiO}_2$**

Des recherches<sup>71</sup> ont aussi montré que le  $\text{TiO}_2$  sous la forme de film ou supporté (le  $\text{TiO}_2$  est déposé sur un support ou média qui est souvent un papier cellulosique ou en fibre de verre) possédait une efficacité nettement meilleure que sous forme pulvérulente, lui permettant d'être utilisé dans des environnements différents selon l'application technique.

Il faut cependant noter qu'il est possible de réaliser la photocatalyse de polluants avec d'autres semi-conducteurs, par exemple le  $\text{SnO}_2$ , et même de doper ces derniers pour les rendre sélectifs à des composés selon les longueurs d'onde incidentes<sup>72</sup>, ce qui confère à la technologie une nouvelle gamme d'applications.

Depuis les années quatre vingt, la photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$  a un intérêt technico-économique. L'essentiel de son utilisation se fait dans le cadre de procédé de dépollution. Les premières applications industrielles de traitement de l'air et de l'eau apparaissent dans le milieu des années 1990. Ces applications sont essentiellement liées à la capacité de dégradation et d'épuration des composés organiques par la photocatalyse en phase gazeuse et aqueuse. Le paragraphe suivant décrit donc les mécanismes réactionnels généraux mis en œuvre lors de la dégradation d'un polluant organique.

### 3.2: Mécanismes réactionnels généraux

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (généralement le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ ) par un rayonnement lumineux (UV ou visible). Sous l'action des photons, le semi-conducteur (ou catalyseur) produit des radicaux libres très oxydants permettant la destruction des composés adsorbés à sa surface<sup>73</sup>.

Le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  convertit l'énergie photonique en énergie chimique par réaction d'oxydo-réduction. Cela engendre l'activation de sites de  $\text{TiO}_2$  puis la dégradation moléculaire des composés présents (Salomon<sup>74</sup> parle de processus de catalyse photogénérée). Le processus de dégradation consiste ensuite en une succession d'oxydations radicalaires initiées par des oxydants forts tels que  $\text{OH}^\bullet$ .

Les  $\text{OH}^\bullet$  sont directement générés par la photolyse de molécules d'eau adsorbées sur les sites actifs de  $\text{TiO}_2$ .

Les polluants organiques adsorbés sur le catalyseur sont alors dégradés par réactions radicalaires successives en espèces minérales non toxiques. La capacité de dégradation du semi-conducteur est liée à plusieurs paramètres : la nature et l'intensité de l'irradiation ou de la source lumineuse soit le

nombre de photons incidents permettant l'activation du  $\text{TiO}_2$  et la nature du milieu réactionnel c'est-à-dire la quantité de  $\text{TiO}_2$  (ou sites actifs), la teneur en eau permettant la production de radicaux hydroxyles et enfin la nature et les concentrations en polluants.

Nous allons d'abord nous intéresser à l'activation du  $\text{TiO}_2$  et à la production de radicaux.

### **3.2.1: Activation du $\text{TiO}_2$ et production de radicaux hydroxyles**

#### **-Activation du $\text{TiO}_2$ :**

L'étape d'activation de la photocatalyse correspond à la formation de paire trou-électron au sein de l'oxyde métallique. Pour mettre en place une paire trou-électron, il est nécessaire de fournir de l'énergie pour que l'électron puisse surmonter l'espace énergétique ou bande interdite ( $\Delta E$ ) et passer de la bande de valence à la bande de conduction. Si l'énergie apportée est suffisante, l'oxyde métallique devient alors actif.

L'irradiation est la méthode la plus simple pour activer ce dernier. L'énergie d'excitation ( $E_{\text{ex}}$ ) est donnée par la relation :

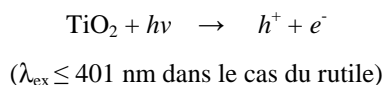
$$E_{\text{ex}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{ex}}}$$

$$h=6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s et } c=3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}, \lambda_{\text{ex}} : \text{longueur d'onde d'excitation du photon (m)}$$

#### **Relation 7 : Énergie d'un photon**

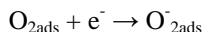
Ainsi, quand l'énergie du photon est plus importante que celle de la bande interdite, il y a formation de couples trou-électron (réaction 15). Dans le cas de l'anatase, l'énergie du photon doit être supérieure ou égale à 3,23 eV, une irradiation de longueur d'onde  $\lambda_{\text{ex}}$  inférieure à 384 nm est nécessaire pour une activité photocatalytique. Pour le rutile,  $E_{\text{ex}}$  est supérieure ou égale à 3,02 eV, soit une irradiation de longueur d'onde  $\lambda_{\text{ex}}$  inférieure à 401 nm pour permettre la mise en place de sites actifs<sup>60</sup>.

Il s'établit alors un transfert de charge entre ces paires électron-trou et les espèces adsorbées à la surface du  $\text{TiO}_2$ .

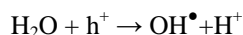


#### **Réaction 15 : Activation du $\text{TiO}_2$ par les UV**

Ces transferts de charges génèrent des ions et des radicaux très réactifs par oxydo-réduction. Il y a la réduction du dioxygène (réaction 16) et l'oxydation de l'eau présente (réaction 17).



#### Réaction 16 : Réaction de réduction au cours de la photocatalyse



#### Réaction 17 : Réaction d'oxydation au cours de la photocatalyse

La formation des sites actifs et des radicaux selon les réactions précédentes dépend de l'irradiation incidente en particulier de sa puissance et du nombre de sites de  $\text{TiO}_2$  disponibles.

#### -Irradiation et production de radicaux $\text{OH}^\bullet$ en photocatalyse hétérogène

En 2001, Herrmann<sup>75</sup> décrit les principes généraux de la photocatalyse hétérogène. Il aborde en particulier l'influence de l'irradiation, des phénomènes de chimisorption de l'eau et de l'oxygène sur la cinétique des réactions de photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$ . Il montre, d'une part, que la vitesse de dégradation par photocatalyse est proportionnelle au flux d'irradiation et, d'autre part, que la formation de radicaux est, elle-aussi, dépendante de l'intensité lumineuse, du média de photocatalyse et de la teneur en eau du milieu.

Par ailleurs, pour évaluer la quantité initiale de radicaux hydroxyles générés par le  $\text{TiO}_2$  ( $n_0$ ), il utilise la relation suivante qui ne tient pas compte de l'irradiation:

$$n_0 = m \cdot S_{\text{sp}} \cdot d_{\text{s,OH}}$$

#### Relation 8 : Quantité de radicaux formés selon Herrmann

Où  $m$  est la masse de  $\text{TiO}_2$  utilisée,  $S_{\text{sp}}$  est la surface spécifique et  $d_{\text{s,OH}}$  est la densité de surface de  $\text{OH}^\bullet$  à saturation (il considère qu'il y a saturation lorsque le milieu réactionnel est saturé en eau, soit une humidité relative de 100%). Selon Bohm, cité par Herrmann,  $d_{\text{s,OH}}$  a pour valeur  $5 \cdot 10^{18}$  radicaux  $\text{OH}^\bullet \cdot \text{m}^{-2}$ . Ces expérimentations utilisant 50 g de Degussa P-25 de surface spécifique de  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  lui ont permis de déterminer un  $n_0$  maximal de  $12,5 \cdot 10^{21}$  radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .

Sachant que le nombre de molécules de  $\text{TiO}_2$  présent dans l'étude d'Herrmann est de  $6,44 \cdot 10^{21}$ , il est possible de conclure que 1 site actif de  $\text{TiO}_2$  permet la formation de 1,86 radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (La masse molaire du  $\text{TiO}_2$  est de  $79,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  soit  $13,27 \cdot 10^{-23} \text{ g} \cdot \text{molécules}^{-1}$ ).

Les études de photodégradation de Henderson<sup>76</sup> et Vallet<sup>77</sup> considèrent directement que l'on a au cours d'une photocatalyse, quel que soit le milieu réactionnel, une production de 2 radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par site actif. Henderson détermine directement ainsi la production maximale de radicaux par photon absorbé à partir de l'irradiation, avec pour hypothèse que un photon conduit à la formation de 2 radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .

Avec ces deux approches, il est possible d'estimer le nombre de radicaux produits par la source d'irradiation ou par la quantité de  $\text{TiO}_2$  utilisée. Ainsi, cette étude conduit à la détermination du facteur limitant de la photocatalyse par la limitation de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  produits.

Le tableau 11 récapitule la production de radicaux selon les deux approches pour différentes études réalisées en milieu saturé en eau et en milieu gazeux. Dans chaque cas, la production de radicaux est calculée selon l'approche de Herrmann ou de Henderson. L'écart de production de radicaux hydroxyles calculée selon la relation 8 dans le cas des études de Bouzaida (2004) et Herrmann (2001) est dû à la différence de masse de  $\text{TiO}_2$  utilisée.



Environnement	Source d'irradiation et longueur d'onde	Flux d'irradiation (W.m <sup>2</sup> )	Nombre de photons (photons. s <sup>-1</sup> )	Production de radicaux OH selon Henderson (radicaux.s <sup>-1</sup> )	Masse de TiO <sub>2</sub> utilisée (g)	Surface spécifique du TiO <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Production de radicaux OH selon Herrmann (radicaux)	référence
Aqueux	HPK 125 365 nm	/	$4.10^{15}$ - $1,3.10^{17}$	$8.10^{15}$ - $2,6.10^{17}$	0,156	50	$3,9.10^{19}$	Bouzaida, 2004
Aqueux	HPK 125 365 nm	/	$8,36.10^{17}$	$1,6.10^{18}$	50	50	$12,5.10^{21}$	Herrmann, 2001
Gazeux	GTE F15T8 365 nm	≈20	$5,37. 10^{13}$	$1,07. 10^{14}$	$0,182.10^{-3}$	50	$4,5.10^{16}$	Wang, 2003 <sup>78</sup>
Gazeux	UV lamp F8T5 365 nm	25	$4,56. 10^{15}$	$9,12.10^{15}$	0,66	0,2	$6,9.10^{17}$	Amama, 2004 <sup>79</sup>

Tableau 11 : Irradiation et production de OH<sup>•</sup> au cours de photocatalyse

Les résultats du tableau permettent d'effectuer les observations suivantes:

Les quantités de  $\text{TiO}_2$  utilisées pour les photocatalyses sont trop importantes pour limiter la production de radicaux par rapport aux photons reçus par le média photocatalytique. De plus, le paragraphe 2.2.2 montre que pour des milieux gazeux dont l'humidité relative varie entre 10% et 80%, la teneur en molécules d'eau varie de  **$0,57. 10^{17}$  à  $4,01. 10^{17}$  molécules.cm<sup>-3</sup>** pour des conditions de température et pression de 20°C et 1 atm. La teneur en eau n'est donc pas un facteur limitant et les réactions principales se déroulent avec les radicaux hydroxyles.

Dans les cas présentés, l'irradiation est le paramètre qui contrôle de manière significative la production de radicaux hydroxyles et donc les mécanismes de photodégradation de COV. Le paragraphe suivant décrit les mécanismes réactionnels de la photocatalyse des COV.

### **3.2.2: Photocatalyse/degradation des composés organiques**

Le radical  $\text{OH}^\bullet$ , produit suite à la réaction 17 et contrôlé par la source lumineuse, est donc l'oxydant majoritaire permettant la dégradation des composés organiques quelque soit le milieu. La photodégradation forme essentiellement du  $\text{CO}_2$ , de  $\text{H}_2\text{O}$  et des produits intermédiaires.

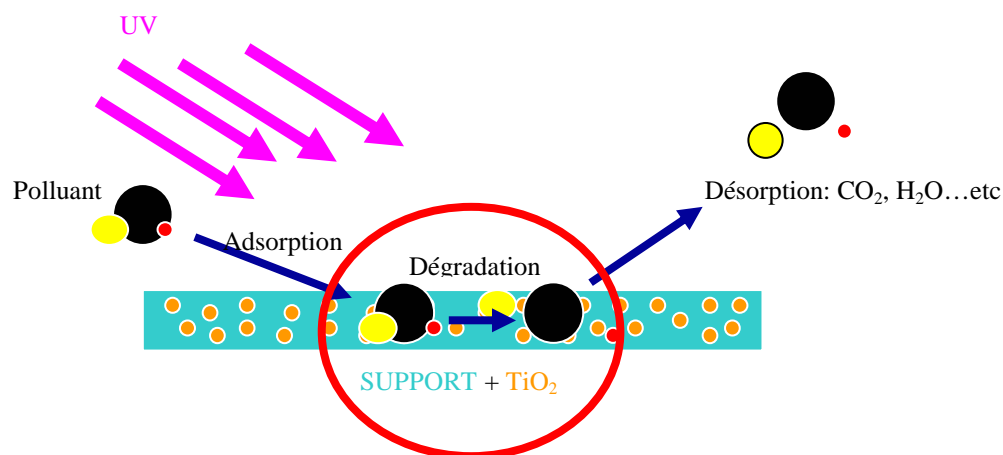
Dans les conditions courantes d'utilisation, les techniques photocatalytiques ne permettent pas d'obtenir directement une minéralisation totale des molécules traitées (formation exclusivement de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sans présence d'intermédiaires). La quantité de polluant minéralisé dépend de la technique de photocatalyse utilisée (réacteur statique ou dynamique, volume traité, surface de catalyseur, source et puissance UV et concentrations des polluants). Il apparaît donc obligatoirement des produits de dégradation intermédiaires de nature différente selon les composés initiaux.

Il est possible d'écrire la réaction de la photocatalyse comme étant :



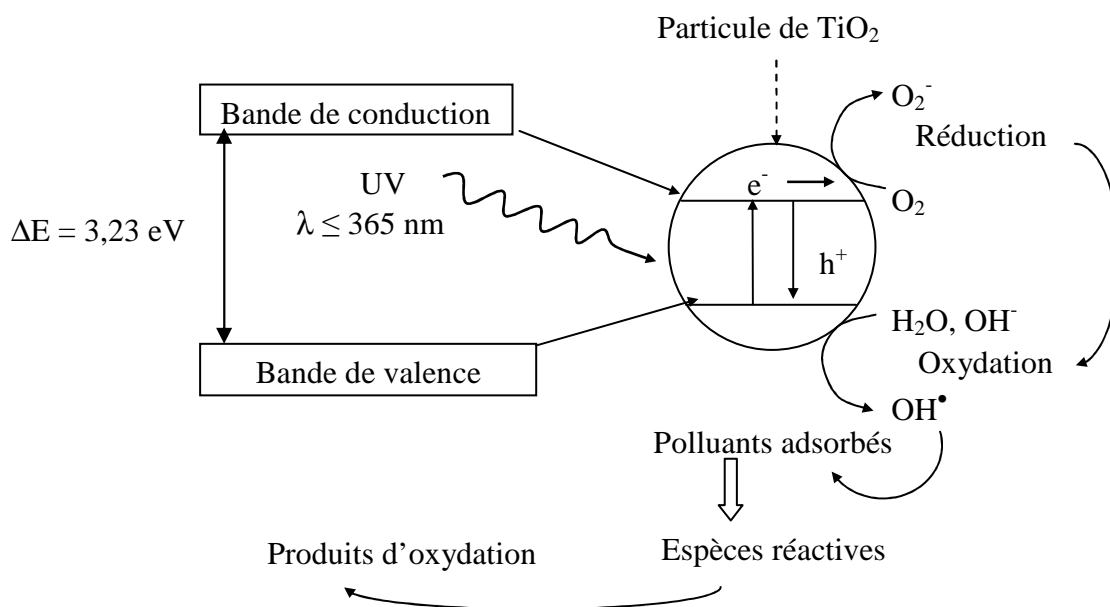
#### **Réaction 18 : Dégradation photocatalytique des polluants**

Finalement, un polluant contenu dans une phase gazeuse va, suite à une succession de processus d'adsorption et de désorption, être dégradé par le photocatalyseur activé par UV et les radicaux générés. Le schéma suivant (figure 9) résume l'ensemble des processus physico-chimiques qui se produisent au niveau du média photocatalytique.



**Figure 9 : Mécanismes de photocatalyse**

La figure 10 reprend en détail l'ensemble des processus exposés au niveau de la particule de  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 10 : Principe de la photocatalyse hétérogène**

Dans le cadre de cette étude, il est important de connaître plus exactement les processus de photocatalyse des composés atmosphériques et en particulier ceux des COV pour les comparer à ceux se déroulant dans les processus de photochimie atmosphérique.

Pour évaluer l'efficacité d'un système ou réacteur de photocatalyse, on utilise les lois de vitesse réactionnelle et les taux de conversion d'un composé.

### **3.2.3: Définition des vitesses et du taux de conversion**

Dans le cadre de notre étude, il est important d'évaluer l'efficacité réelle de la photocatalyse pour des composés organiques atmosphériques et donc de connaître les cinétiques de dégradation, les constantes de vitesse, les produits formés et les taux de dégradation. Si les grandeurs sont généralement bien définies, la multiplicité des conditions opératoires rend néanmoins leur comparaison difficile. En effet, suivant la géométrie des réacteurs, les gammes de concentrations ou de débits ciblées, les étapes limitantes du processus photocatalytique peuvent changer conduisant ainsi à des cinétiques apparentes différentes. De plus les vitesses réactionnelles peuvent être définies soit par rapport au volume réactionnel du réacteur, soit par rapport à la surface de photocatalyseur ou la masse de semi-conducteur.

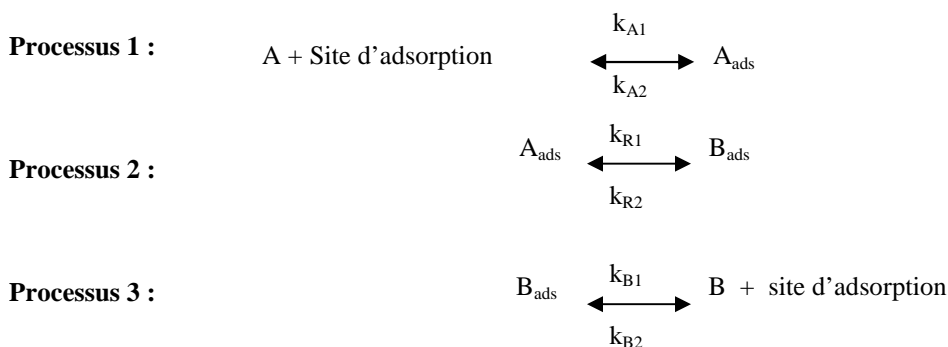
Il convient donc d'être attentif aux conditions utilisées. Les grandeurs sont donc ici présentées de manière générale.

#### ***Modèle de Langmuir-Hinshelwood :***

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire les réactions de photocatalyse est celui de Langmuir-Hinshelwood. En 1996, Satterfield<sup>80</sup> donne les hypothèses générales de ce modèle :

- L'adsorption des espèces est de type monocouche.
- La surface du photocatalyseur est considérée comme homogène, ainsi les molécules, qui s'adsorbent, n'ont pas d'interactions entre elles.
- Les réactions chimiques de surface sont considérées comme limitantes, ces réactions contrôlent la photodégradation d'un composé car les équilibres d'adsorption surface-composés s'établissent de manière instantanée.

En 1995, Villermaux<sup>81</sup> exprime la vitesse de réaction de photocatalyse ( $r_{\text{photocat.}}$ ) d'un composé A dégradé en B à l'ordre 1, selon la surface active du photocatalyseur et les phénomènes d'adsorption de Langmuir. La dégradation de A suit les 3 processus suivants :



Les constantes  $k$  décrivent les constantes de réactions des composants A et B.  
 R précise une réaction de dégradation.  
 Selon le sens de réaction, les indices 1 et 2 sont précisés.

### Réaction 19 : Réaction de photodégradation du 1<sup>er</sup> ordre

Les processus 1 et 3 décrivent les phénomènes d'adsorption et désorption des composés A et B sur le support, tandis que le processus 2 correspond à la réaction de dégradation de A en B.

La photodégradation de A dépend donc du nombre de sites d'adsorption activés par l'irradiation UV (I). Gonzalez-Martin<sup>82</sup> précise que les constantes de réaction  $k_{R1}$  et  $k_{R2}$  décrivent ainsi le stade d'activation du photocatalyseur selon la relation:

$$k_{R1} = -k_{R2} = \varphi \cdot I^{\alpha}$$

### Relation 9 : Constantes d'activation du photocatalyseur en fonction de l'intensité UV

En 1985, Okamoto<sup>83</sup> a décrit, au cours d'une étude sur l'influence de l'intensité lumineuse  $I$  sur la photodégradation, le terme  $\varphi$  comme une constante de formation des radicaux hydroxyles ou des espèces actives adsorbées. Il montre que selon les supports (nature, surface et quantité de  $\text{TiO}_2$ ) et les conditions utilisées le terme  $\alpha$  est compris entre 0,5 et 1.  $\varphi \cdot I^{\alpha}$  peut être considéré comme une constante de dégradation d'un composé adsorbé, une constante d'activation du support et une constante de formation de radicaux.

A partir de la réaction 17 et des précisions précédentes, il est alors possible d'établir la relation de la vitesse nette de la photocatalyse à partir des vitesses respectives des 3 processus. La relation suivante est ainsi obtenue si l'on néglige les processus d'accumulation au niveau du photoréacteur ( $C_A$  et  $C_B$  sont les concentrations des composés A et B):

$$r_{\text{photocat}} = \frac{C_A - \frac{C_B}{K}}{\left(\frac{1}{K_A k_{R1}} + \frac{1}{K_{A1}} + \frac{1}{K_A k_{B1}}\right) + \left(\frac{1}{K_A k_{R1}} + \frac{1+K_r}{K k_{B1}}\right) K_A C_A + \left(\frac{1}{K_A k_{R1}} + \frac{1+K_r}{K_r k_{A1}}\right) K_B C_B}$$

### Relation 10 : Relation de la vitesse nette de photocatalyse selon la réaction 22

Dans cette relation,  $K_A = k_{A1}/k_{A2}$ ,  $K_B = k_{B1}/k_{B2}$  et  $K_R = k_{R1}/k_{R2}$  sont respectivement les constantes d'adsorption de l'espèce A, de désorption de l'espèce B et la constante de réaction de photocatalyse. K représente la constante thermodynamique de vitesse décrite par la relation d'Arrhenius :

$$K = \frac{K_A \cdot K_R}{K_B} = K_0 \cdot \exp \frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R T}$$

T : température absolue en Kelvin,  $\Delta H_{\text{ads}}$  : énergie d'adsorption  
R : constante des gaz parfait,  $K_0$  : constante d'équilibre

### Relation 11 : Loi d'Arrhenius

Selon les hypothèses du modèle de Langmuir-Hinshelwood, le processus 2 est limitant par rapport aux phénomènes d'adsorption-désorption des composés sur le photocatalyseur. Il est possible d'écrire l'équation de vitesse connue sous le nom de Langmuir-Hinshelwood en considérant  $K_A k_{R1} \ll k_{A1}$  et  $K_A k_{R1} \ll K k_{B1}$  :

$$r_{\text{photocat}} = \frac{K_A k_{R1} \cdot \left(C_A - \frac{C_B}{K}\right)}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

### Relation 12 : Relation de Langmuir-Hinshelwood

Dans le cas d'une réaction irréversible comme une dégradation photocatalytique, la constante thermodynamique K tend vers l'infini. Si de plus, il n'y a pas de présence d'intermédiaires réactionnels B, la relation devient :

$$r_{\text{photocat}} = \frac{K_A k_{R1} \cdot C_A}{1 + K_A C_A}$$

### Relation 13 : Relation de Langmuir-Hinshelwood sans intermédiaires réactionnels

La vitesse initiale de dégradation photocatalytique d'un composé peut être décrite de manière générale comme étant une fonction de la concentration initiale ( $C_i$ ) du composé A à l'entrée du photoréacteur :

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i}$$

#### **Relation 14 : Vitesse de dégradation photocatalytique de Langmuir-Hinshelwood**

Dans cette relation,  $k$  ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  ou  $\text{s}^{-1} \dots$ ) est la constante de vitesse de dégradation de Langmuir-Hinshelwood liée à l'activation du support par les UV et  $K$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1}$ ,  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$  ou  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \dots$ ) est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir. Les unités de  $k$  et  $K$  varient selon les expérimentations et il est difficile d'avoir une nomenclature identique car les unités sont propres à une étude précise de phénomènes photocatalytiques.

Pour estimer l'efficacité du réacteur en négligeant les paramètres intrinsèques aux différents réacteurs, il faut calculer le taux de dégradation.

#### **Taux de conversion :**

Le taux de conversion ou  $\chi$  (pourcentage de disparition) d'un composé A décrit la quantité maximale dégradé d'une espèce. Il s'exprime selon la relation suivante :

$$\chi = \frac{C_{A \text{ initiale}} - C_{A \text{ finale}}}{C_{A \text{ initiale}}} \cdot 100$$

Où  $C_{A \text{ initiale}}$  et  $C_{A \text{ finale}}$  sont respectivement la concentration de composé A avant et après photocatalyse.

#### **Relation 15 : Taux de conversion**

Les différentes lois présentées permettent ainsi une évaluation des processus de photocatalyse au travers la variation des paramètres influençant cette dernière. Le taux de conversion révèle l'efficacité spécifique des systèmes vis-à-vis de composés spécifiques. Il est alors possible d'évaluer la réactivité de différents COV au cours de photocatalyse.

### 3. 3: Photocatalyse des composés organiques volatils

Au cours des réactions de photocatalyse, il y a d'une part formation de radicaux libres et d'autre part de produits intermédiaires de dégradation appelés photoproduits. Si la photocatalyse d'un composé est considérée comme totale, celui-ci est dégradé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et les intermédiaires ne sont donc pas analysés et détectés.

Dans le cadre de la dégradation du benzène, Wang<sup>78</sup> montre qu'il y a apparition d'intermédiaires puis la dégradation complète de ces derniers en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . De-même, en 1997, Alexandre V. Vorontsov<sup>84</sup>, montre que la photocatalyse, dans un réacteur annulaire, de différents COV en phase gaz génère du  $\text{CO}_2$  mais aussi des photoproduits qui sont totalement minéralisés. En 1998, Mendez-Roman<sup>85</sup> étudie la désactivation du  $\text{TiO}_2$  lors de la photocatalyse du toluène. Il met en évidence la formation de benzaldéhyde et d'acide benzoïque à la surface du catalyseur. La dégradation du toluène est alors incomplète.

Ces trois exemples de photocatalyse montrent que, selon les conditions expérimentales de photocatalyse, le taux de conversion  $\chi$ , mais surtout les intermédiaires formés seront différents.

Dans certains cas, il y a une désactivation des sites actifs du photocatalyseur par adsorption des intermédiaires à la surface du catalyseur. La photodégradation est alors incomplète.

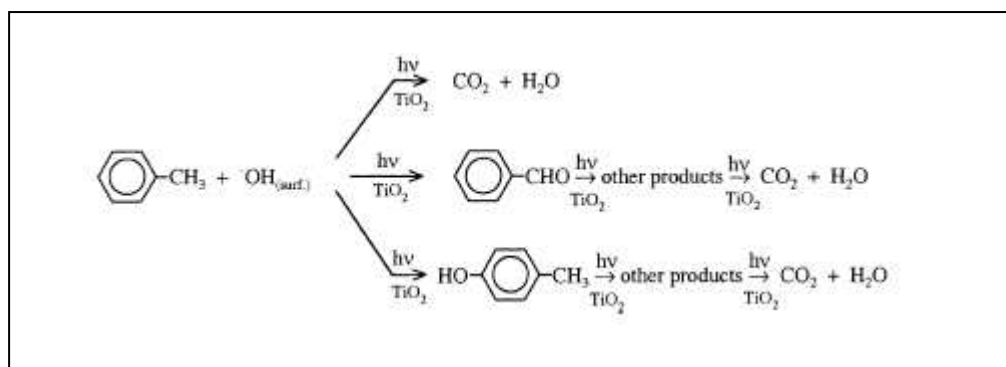
Dans le cadre de cette étude, il est important d'évaluer l'efficacité réelle de la photocatalyse pour des composés organiques atmosphériques et donc de connaître leur cinétique de dégradation, leurs constantes de vitesse, les produits formés et les taux de dégradation. L'intérêt portera sur les familles présentées en photochimie. Blake<sup>86</sup> a établi une bibliographie complète des composés étudiés en photocatalyse. Seuls les articles traitant essentiellement de la phase gaz ont été retenus. Dans ces derniers, peu de schémas réactionnels sont décrits. De plus comme nous l'avons signalé précédemment, les unités des grandeurs telles que  $k$ ,  $K$  et les vitesses de photocatalyse diffèrent entre elles. En 1997, Isidorov<sup>87</sup> a fortement contribué à la détermination de nombreuses vitesses et constantes de photocatalyse pour différents COV.

#### *La photocatalyse du toluène*

Le toluène est l'un des composés les plus étudiés en photocatalyse. En 1998, parallèlement à Mendez-Roman, Hennezel et Pichat<sup>88</sup> décrivent les mécanismes et produits du toluène en phase gazeuse (figure 12). Ils utilisent un réacteur annulaire d'un diamètre de 60 mm et d'une longueur de 55 mm avec un film de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) traité à l'eau ou  $\text{HCl}$  (Catalyseur pré-traité par



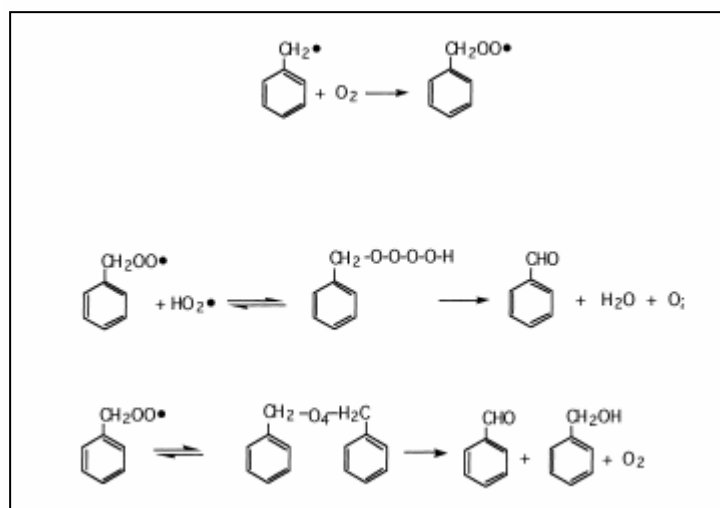
différents mélanges d'eau  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{HCl TiO}_2/\text{HCl}$  possédant des teneurs allant de 1342 à 10800 ppmV). La teneur en toluène est de 13,1 ppmV et le flux traversant le réacteur est de  $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les taux de dégradation observés vont de 30 à 80 % selon le pré-traitement du support. Ils constatent que le pré-traitement à l'eau rend le support plus actif et se régénère plus rapidement (2 heures). Dans le cas de l'oxydation du toluène avec le catalyseur  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , ils montrent la formation d'alcool benzylique, de benzaldéhyde et d'acide benzoïque. En 2003, Marci<sup>89</sup> propose un mécanisme réactionnel succinct, représenté figure 11, et détecte comme espèces intermédiaires du benzaldéhyde et du méthyl-phénol. Il utilise un réacteur continu à lit fixe, d'un diamètre de 50 mm et d'une longueur de 100 mm, utilisant une surface de  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 égale à  $16,2 \text{ cm}^2$  et un réacteur thermostaté à 403 K de volume égal à  $16,3 \text{ dm}^3$  avec des fenêtres de  $\text{TiO}_2$  Merk de  $864 \text{ cm}^2$  de surface. Les concentrations en toluène sont respectivement de 0,03 et 0,0055 mMoles. Les débits sont respectivement de 0,25 et  $33,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figure 11 : Schéma réactionnel de la photocatalyse du toluène (Marci, 2003)**

Dans ce schéma réactionnel (figure 11), il est possible de distinguer différentes réactions proches de la photochimie :

- Une réaction d'addition des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Cette réaction forme essentiellement un radical méthyl-benzène ( $\phi\text{-CH}_2^\bullet$ ) et de l'eau (ce radical est précisé dans la figure 12).
- Simultanément à cette addition, une réaction de photolyse avec activation du photocatalyseur par irradiation et production de radicaux.
- Une réaction d'addition du dioxygène et de radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  précisées dans la figure 12.



**Figure 12 : Schéma réactionnel de la photocatalyse du toluène (Pichat, 1998)**

Les figures 11 et 12 décrivent globalement la photocatalyse du toluène mais présentent de fortes similitudes avec la photochimie naturelle du toluène. Il ne manque que la présence de NO pour avoir la réactivité complète correspondant à la photochimie.

Le tableau suivant récapitule les intermédiaires et produits de la photocatalyse du toluène ainsi que la constante et vitesse de dégradation et d'adsorption établies par Isidorov<sup>87</sup>, Bouzaza<sup>90</sup>, Kim<sup>91</sup> Einanga<sup>92</sup> respectivement dans une chambre de photocatalyse et des réacteurs de photocatalyse annulaires. Kim utilise un réacteur annulaire de diamètre 100 mm et de longueur 210 mm enduit de TiO<sub>2</sub> fabriqué par Sangyo. Le réacteur d'Einaga est cylindrique (diamètre 8 mm) et d'une longueur de 500 mm enduit de TiO<sub>2</sub> P-25 fourni par Japan Aerosil.

Composé	$r_{\text{photocat}}$ $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Einaga, 2002)	k	K	Intermédiaires formés (Pichat, 1998)
Toluène	$3,6.10^{-9}$	$4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Isidorov, 1997)	$4,9.10^3$ $\text{m}^3.\text{mg}^{-1}$ (Bouzaza, 2006)	Orto/méta/para méthyl phénol, benzaldéhyde, acide benzoïque, alcool benzyl, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
		$4,5.10^{-4}$ $\text{mol.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$ (Kim, 2002)	$327,1$ $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ (Kim, 2002)	

**Tableau 12 : Constantes et intermédiaires du toluène**

Les études de dégradation par photocatalyse du toluène menées en collaboration avec le LACE dans le cadre du projet DPA confirment la formation de benzaldéhyde et d'acide benzoïque à la surface du TiO<sub>2</sub>. Ferronato et Chovelon<sup>93</sup> montrent que le benzaldéhyde est le premier intermédiaire

réactionnel à se former. Ils décrivent l'importance de l'humidité relative sur la dégradation du toluène et la formation de ces intermédiaires. Ils constatent une vitesse de photocatalyse ( $r$ ) de  $8.10^{-7}$   $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à faible d'humidité relative ( $H_r \approx 0$  %, obtenu par cartouche de disséquant en série sur l'effluent traité et four de traitement sous vide) et de  $1,4.10^{-6}$   $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à 35% d'humidité relative.

Ces recherches confirment la présence d'intermédiaires réactionnels adsorbés à la surface du  $\text{TiO}_2$  suite à la photocatalyse du toluène. Les concentrations formées dépendent des concentrations initiales en toluène mais aussi de la teneur en humidité relative. La photocatalyse est donc, selon les conditions expérimentales, un procédé susceptible de reproduire les mécanismes réactionnels photochimiques du toluène en passant par une étape d'adsorption et désorption des intermédiaires par le  $\text{TiO}_2$ .

Le paragraphe suivant reprend succinctement les mécanismes réactionnels pour des COV appartenant à différentes familles chimiques (présentées dans le paragraphe 2.2.5) montrant la formation d'intermédiaires proches de ceux rencontrés en photochimie.

### ***Photocatalyses d'un alcane, de l'isoprène, de l' $\alpha$ -pinène et d'un composé carbonylé***

Les différents mécanismes réactionnels et observations sont décrits en annexe III. Le tableau suivant présente les constantes de dégradation et d'adsorption observées ainsi que les intermédiaires formés pour les COV choisis.

Composé	$k$ $\text{s}^{-1}$	K	Intermédiaires formés
Heptane	$10.10^{-4}$ (Muggli, 2001)	/	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ (Muggli, 2001) <sup>140</sup>
Isoprène	$20.10^{-4}$ (Isidorov, 1997)	/	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , acétone, formaldéhyde, l'acétaldéhyde, méthylacroléine, méthyl vinyl, cétone, méthyl butanone (Isidorov, 1997)
$\alpha$ -pinène	$4.10^{-4}$ (Isidorov, 1997)	/	/
Butyraldéhyde	/	/	Formaldéhyde, propionaldéhyde, l'acétaldéhyde, Acides, $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ (Ye, 2006) <sup>141</sup>

**Tableau 13 : Constantes et intermédiaires observés pour différents COV**

Pour chacun des COV présentés, les intermédiaires principalement formés sont le formaldéhyde, le CO<sub>2</sub> et l'eau. Ces intermédiaires sont généralement adsorbés sur le TiO<sub>2</sub> puis désorbés. Ces intermédiaires restent proches de ceux formés en photochimie, mais dans cette dernière, il n'existe pas de processus d'adsorption sur un semi-conducteur, pouvant expliquer la formation d'intermédiaires différents.

### ***Conclusion***

Ce paragraphe montre donc certaines similitudes réactionnelles de la photocatalyse avec la photochimie atmosphérique. Au cours de la recherche bibliographique, il s'est avéré que les conditions de mise en œuvre des procédés photocatalytiques (volume réacteur, réacteur dynamique ou statique), les catalyseurs (TiO<sub>2</sub> seul, dopé ou non par un métal, surface du catalyseur) et les conditions expérimentales (degré d'humidité, température, concentrations d'entrée du composé étudié, ajout ou non de réactif SO<sub>x</sub> ou NO<sub>x</sub>) sont différents. La même remarque peut-être faite pour les systèmes d'analyses couplés aux procédés pour la détermination des vitesses de dégradation et des constantes de vitesse qui diffèrent d'une expérimentation à l'autre. De plus, les espèces formées et les bilans chimiques associés sont différents selon les procédés utilisés.

La première constatation est que les COV sont dégradables par photocatalyse en différents composés intermédiaires, en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O. De même qu'en photochimie, la photocatalyse suit des réactions (activation du catalyseur par les photons, formation de radicaux, réaction d'oxydo-réduction, réorganisation moléculaire) qui mènent à la formation d'intermédiaires proches de ceux observés en photochimie.

## ***4 : Synthèse photochimie-photocatalyse***

Dans l'objectif du projet DPA, il est apparu important de mettre en relief les différentes caractéristiques physico-chimiques apparaissant en photochimie et en photocatalyse. Le tableau suivant résume les phénomènes de dégradation photochimique et photocatalytique d'un COV (le toluène), en recensant l'irradiation par les photons de l'atmosphère et du photocatalyseur, les conditions d'humidité, les principales réactions, les temps de vie et la nature des photoproduits.

Nous avons choisi de présenter dans cette première étude essentiellement le toluène car, comme nous l'avons exposé dans le paragraphe 2.2.5, il est un référent chimique en terme de pollution atmosphérique de sa réactivité et de sa forte contribution à la formation d'ozone.

Nb de photons Incidents (Photons.s <sup>-1</sup> )	Radicaux OH <sup>•</sup>	Nombre de radicaux OH <sup>•</sup> produits par photons	Humidité relative	Réactivités principales	Temps de vie	Intermédiaires formés
---	--------------------------	---	-------------------	-------------------------	--------------	-----------------------

Photochimie du toluène	$\approx 9,6.10^9$	Concentrations $\approx 10^5 - 10^7$ (radicaux.cm <sup>-3</sup> )	$\approx 10^{-4} - 10^{-3}$	10-90 %	-Photolyse et <b>production de radicaux</b> -Addition des OH <sup>•</sup> -Addition de O <sub>2</sub> et HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> -Addition de NO -Reorganisation moléculaire	$\approx 39$ heures	Ortho/méta/para méthyl phénol, benzaldéhyde, éthanedial, PAN
Photocatalyse du toluène	$\approx 10^{13} - 10^{15}$	Productions $\approx 10^{14} - 10^{16}$ (radicaux.s <sup>-1</sup> )	2	0-100 %	-Activation du catalyseur et <b>production des radicaux</b> -adsorption des composés sur TiO <sub>2</sub> -Addition des OH <sup>•</sup> -Addition de O <sub>2</sub> et HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> -Reorganisation moléculaire	<b>7 minutes</b> (Kim, 2002)- <b>6,9 heures</b> (Isidorov, 1997)	Ortho/méta/para méthyl phénol, benzaldéhyde, acide benzoïque, alcool benzyl, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O

Tableau 14 : Tableau comparatif entre photochimie et photocatalyse du toluène en phase gazeuse

Le tableau 14 montre concrètement les différences et les similitudes entre la photochimie troposphérique et la photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$  pour la dégradation du toluène:

- le nombre de photons incidents est très nettement supérieur en photocatalyse. De plus, l'irradiation limite la production de radicaux intervenant dans les procédés de dégradation des réactivités photochimiques et photocatalytiques.

- le nombre de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  produits est donc très nettement supérieur dans le cas de processus photocatalytiques.

- les conditions d'humidité relative sont très proches et ce facteur ne limite pas la production de radicaux sauf à 0 %.

- les réactivités sont similaires. La dégradation par les radicaux hydroxyles est la réaction majoritaire en photocatalyse et en photochimie. Il faut cependant noter deux différences : l'addition de NO en photochimie et le phénomène d'activation et d'adsorption du média en photocatalyse. Ce dernier facteur peut contribuer au ralentissement de la cinétique de dégradation.

- le temps de séjour du composé en photocatalyse est très bref. La photocatalyse accélère donc de manière importante les dégradations. Les temps de séjour dépendent du photoréacteur, de la nature du média et des conditions expérimentales (intensité lumineuse, humidité et concentrations en toluène). Ces valeurs donnent une échelle de temps de la photocatalyse.

- Mis à part la formation de PAN par addition de NO dans le cas de la photochimie et de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en photocatalyse, les deux réactivités conduisent à la formation d'intermédiaires identiques qui se dégradent et suivent des chemins réactionnels similaires.

Il serait possible de faire les mêmes constatations pour différents COV. Aussi cette synthèse montre l'aptitude de la photocatalyse à reproduire les processus photochimiques des COV avec des cinétiques plus rapides.

## 5 : Conclusion

Les processus physico-chimiques de l'atmosphère sont complexes et peuvent être décrits par une chimie multi-phasique. Les phénomènes de pollution photochimique par accumulation d'ozone font essentiellement intervenir la phase gaz de l'atmosphère et se déroulent au niveau troposphérique au cours de périodes d'ensoleillement prolongées. Naturellement, cette phase gazeuse suit un équilibre de formation-destruction d'ozone où les principaux intervenants sont l' $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  et les  $\text{NO}_x$ . Les polluants rejetés dans la basse couche de l'atmosphère, en particulier les COV, modifient cet

équilibre. La production et l'accumulation d'ozone se produisent suite à un mécanisme de dégradation des polluants par les radicaux libres notamment les  $\text{OH}^\bullet$ . Les « états limités » mettent en évidence la relation entre les concentrations en  $\text{NO}_x$  et en COV, ainsi que leur impact sur la concentration en ozone troposphérique. L'impact des différentes familles de COV sur la production d'ozone peut être décrit par l'indice MIR.

S'il est possible de mesurer l'ensemble des polluants présents et d'estimer leur influence photochimique, les modèles numériques sont incapables dans un temps très court d'évaluer l'évolution chimique de la masse d'air et donc de savoir si elle sera, selon sa composition, dangereuse et susceptible d'initier des phénomènes de pollution photochimique.

Il apparaît alors nécessaire de développer des systèmes expérimentaux qui peuvent évaluer la dangerosité potentielle des masses d'air à partir d'un vieillissement accéléré.

Du fait de l'importance des COV dans la photochimie, de leur réactivité et de leur cinétique chimique, la photocatalyse appliquée au COV apparaît comme un procédé susceptible de reproduire la réactivité de ces composés. Il faut rappeler, que le phénomène d'équilibre d'adsorptions (décrit par la constante  $K$ ) à l'interface média-effluent au cours de la photocatalyse, n'apparaît pas dans les processus photochimiques gazeux.

Parmi les COV étudiés en photochimie et en photocatalyse, le toluène présente un intérêt particulier : au cours de sa photochimie et de sa photocatalyse, il suit des chemins réactionnels proches dont les intermédiaires sont semblables. Sa dégradation passe par différents composés appartenant à chaque famille de COV. De plus, elle possède une cinétique plus rapide que celle de la photochimie. La photocatalyse du toluène remplit donc les conditions permettant d'évaluer l'évolution de ce composé au sein de la troposphère.

De manière générale, la photocatalyse des polluants nous permet donc de reproduire la photochimie se déroulant dans la troposphère. Les cinétiques réactionnelles étant plus rapide, il est alors possible d'obtenir, avec un réacteur de photocatalyse, les composés chimiques et polluants qu'une atmosphère sera susceptible d'engendrer à plus ou moins long terme. Cette simple constatation nous permet ainsi d'évaluer si un mélange gazeux ou un composé atmosphérique sera potentiellement dangereux ou non pour l'environnement. C'est l'idée qui est à l'origine de l'élaboration d'un indice de Dangerosité Potentielle de l'Atmosphère qui est développé dans un premier temps avec le toluène avant d'être étendu à l'ensemble des COV.

En effet, la photocatalyse du toluène conduit à la formation d'un certain nombre de photoproduits intermédiaires puis à leur minéralisation. Comparativement, la photochimie du toluène conduit à la formation des mêmes espèces. L'ensemble des photoproduits obtenus est le plus représentatif des différentes familles de COV. Le cas du toluène est donc particulièrement intéressant pour l'étude DPA.





# Chapitre II



## **Chapitre II :**

# **Conception et mise en œuvre du système DPA**

Les réseaux de la qualité de l'air sont aujourd'hui capables d'évaluer la quantité des principaux polluants émis dans l'atmosphère. Ils proposent un bilan en temps réel de la qualité de l'air. Des modèles numériques déterministes d'étude de la qualité de l'air à l'échelle continentale ou méso-échelle comme CHIMERE, utilisé dans PREV'AIR, déterminent aujourd'hui des concentrations à J+1 et J+2 de trois polluants (l'ozone, le NO<sub>2</sub> et les particules) dont les concentrations sont comparées aux mesures aux sols à posteriori. CHIMERE est un modèle de chimie/transport. Il intègre des mesures au sol cumulées sur 24 heures données par les cadastres du Centre Interprofessionnel de l'Etude de la Qualité de l'Air (inventaire des émissions de polluants intégrant les polluants réglementés (NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, COV, HAP et particules), les métaux lourds et les gaz à effet de serre de CITEPA) et une modélisation décrivant les mécanismes de dispersion qui tient compte de l'advection, de la turbulence des mélanges et de la diffusion moléculaire. Les principales réactivités chimiques utilisées par CHIMERE sont décrites par le mécanisme MELCHIOR 2 et tiennent compte de la couverture nuageuse et de la couche limite d'inversion<sup>94</sup>. Les modèles numériques, bien que performants, sont encore limités par les acquisitions au sol, leurs données d'entrées (les cadastres CITEPA seront finalisés en 2008) et par des paramètres physico-chimiques qui ne sont pas pris en compte (par exemple l'humidité relative, l'irradiation incidente directe). Il est donc apparu intéressant de concevoir un réacteur de photocatalyse chimique qui reproduise les processus physico-chimiques de l'atmosphère muni d'un système d'analyse portatif basé sur un ensemble de capteurs capables de donner un bilan initial et final d'un environnement donné. L'évolution des concentrations des différents polluants et le bilan global de la photocatalyse permettent de déterminer un indice de Dangerosité Potentielle de l'Atmosphère ou DPA.

Afin d'évaluer et de maîtriser l'efficacité du photoréacteur et du système d'analyse portatif choisis, un système de génération de mélange gazeux a été mis en place. Pour obtenir un suivi des composés et validé la fiabilité des capteurs, l'ensemble du système est couplé à un parc analytique. Ces différents outils ainsi que les méthodes analytiques traditionnelles doivent permettre la validation de l'ensemble du système. Notre étude se basera essentiellement sur le toluène et ses intermédiaires en phase gaz.

L'ensemble des appareils analytiques utilisés, des protocoles expérimentaux associés et le système de génération de mélange gazeux sont décrits ci-dessous.

## *1 : Outils et méthodes analytiques*

Pour caractériser, quantifier les polluants atmosphériques rapidement et régulièrement, les techniques d'analyses des composés atmosphériques se sont considérablement améliorées<sup>95</sup> et sont diversifiées selon les espèces chimiques.

Le suivi analytique de polluants dont les COV nécessite la mise en place d'une chaîne analytique qui réalise l'échantillonnage puis la détection, l'identification et la quantification des espèces.

Dans l'étude DPA, le rôle du parc analytique est d'évaluer et d'étalonner le système d'analyse portatif et de suivre le fonctionnement du photoréacteur en fonction du temps et des espèces chimiques entrantes (COV aromatique) et sortantes (COV céto-énoliques, aromatiques, alcanes...).

Les outils analytiques et méthodes présentés par la suite sont ceux spécifiques aux prélèvements et analyses des COV dans la phase gaz.

### **1.1 : Techniques de prélèvement des COV**

Depuis une vingtaine d'années, le laboratoire GRECA s'est spécialisé dans le domaine de l'analyse des COV et de leur photoréactivité en atmosphère libre. Il existe différentes techniques de prélèvements de COV :

- les conteneurs et canisters sont des techniques peu coûteuses où l'on ne concentre pas les COV. Cette technique est performante pour des composés de faibles masses ( $C_2$ - $C_3$ ) mais ne permet pas de pré-concentrer un échantillon. Les matériaux des conteneurs sont chimiquement inertes, mais il est possible en présence d'eau d'avoir des phénomènes de condensations et de transformations des composés organiques peu stables.
- La condensation cryogénique des composés peut être utilisée pour de faibles concentrations de COV ( $[COV] < \text{ppt}$ ) dont le poids moléculaire est compris entre 40 et 150  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette technique basée sur le point de fusion est encore peu répandue.
- Les tamis moléculaires (carbosieve, carboxens) offre une sélectivité des composés de faibles masses ( $< C_5$ ). Une molécule dont la surface spécifique est inférieure à celle du tamis est piégée. Mais cette technique retient l'eau, élément qui peut perturber l'analyse par la suite.

- Les méthodes avec transfert en phase liquide ou solide sont très répandues dans les domaines de l'analyse environnementale et restent des techniques peu coûteuses. L'absorption en phase liquide se fait à l'aide de barboteurs « impingers » contenant des solvants sélectifs aux COV. L'adsorption sur phase solide s'effectue sur des adsorbants contenus dans des cartouches. Il existe des adsorbants à base de noirs de carbone graphités (carbotraps et carbopacks) ou de polymères organiques (Tenax, chromosorbs...). Ces composés ont la propriété d'être inerte, hydrophobe et stable thermiquement. Ainsi, ces techniques sont sélectives et non destructives. Il est possible de concentrer les composés en faisant varier les temps d'exposition et les volumes de prélèvements. Leur domaine d'application recouvre les COV de C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>. Cette dernière technique permet l'analyse d'une gamme étendue de COV.

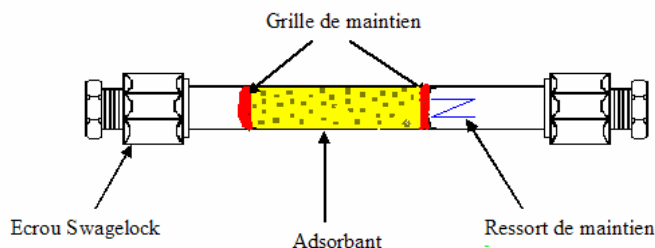
Les techniques ci-dessus ont leurs avantages et leurs inconvénients. Dans le cadre de DPA, la gamme de COV ciblée (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) requiert l'utilisation des adsorbants en phase solide. Les adsorbants solides sont les plus intéressants pour l'analyse des COV d'un environnement gazeux. Parmi l'ensemble des adsorbants le tenax TA (2,6 diphénylparaoxyphénylène) et la DNPH (2-4 Di-Nitro Phényl Hydrazine) sont les plus répandues pour le piégeage d'une large gamme de COV et des COV carbonylés. Le tenax est un composé hydrophobe, l'humidité n'influe pas sur leur pouvoir d'adsorption ce qui présente un intérêt particulier pour des analyses d'atmosphères chargées en humidité (Colomb<sup>44</sup>).

Les méthodes de prélèvements et d'analyses sur adsorbants solides spécifiques aux COV utilisés pour la suite de l'étude sont décrites ci-dessous.

#### **- Les COV non carbonylés**

En 1998, Le Cloirec<sup>37</sup> montre que le tenax TA est un adsorbant particulièrement efficace pour le piégeage des COV (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) dont le toluène et certains intermédiaires. Ses propriétés hydrophobes et sa stabilité à des températures élevées lui permettent d'être parfaitement utilisé lors de protocoles analytiques utilisant la désorption thermique couplée à la chromatographie gazeuse GC. Cette technique est aujourd'hui utilisée dans le contrôle d'atmosphère et de qualité de l'air.

Les COV sont prélevés dans des cartouches en acier inoxydable contenant 200 mg de Tenax TA dont la surface spécifique de 35 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et la granulométrie de 60-80 mesh (figure 13).



**Figure 13 : Coupe longitudinale de la cartouche de pré-concentration**

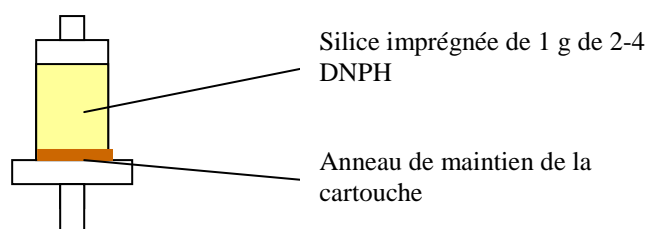
Les cartouches sont préalablement régénérées sous flux d'azote à 300°C pour éviter la présence de composés traces.

A la suite de chaque prélèvement, les cartouches sont hermétiquement fermées et conservées à des températures inférieures à 5°C afin de réduire les phénomènes de diffusion passive.

Le Tenax ne permet pas l'adsorption de toutes les familles chimiques de COV. Les COV inférieurs à C<sub>5</sub> et les composés carbonylés ne sont pas adsorbés. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique de prélèvement spécifique à ces familles de composés pour ces derniers.

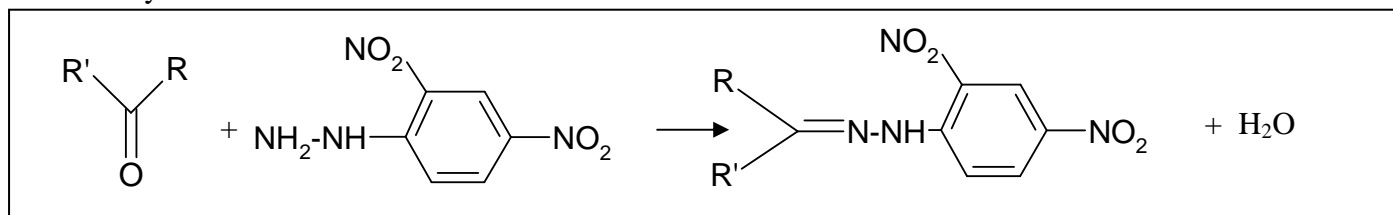
#### - Les COV carbonylés

Les composés carbonylés sont prélevés sur de la silice imprégnée de 1 gramme de 2-4 Di-Nitro Phényl Hydrazine (DNPH). L'ensemble de la technique est abordé dans ASTM<sup>96</sup> de 1992. La figure 14 représente une cartouche de DNPH commercialisée par Waters :



**Figure 14 : Coupe longitudinale de la cartouche de DNPH (Waters)**

Cette technique repose sur la formation d'hydrazones suite à la réaction entre les composés carbonylés et la 2-4 DNPH :



**Réaction 20 : Réaction des hydrazones dur la 2-4 DNPH**

La modification de la 2-4 DNPH est irréversible. Une fois un prélèvement effectué, les cartouches sont conservées à l'abri de la lumière à des températures inférieures à 0°C.

### ***-Système de prélèvements SASS***

Les échantillons d'air à analyser sont prélevés à l'aide d'un Smart Automatic Sampling System (SASS). Ce système permet de pré-concentrer le gaz sur un support solide (Cartouche Tenax ou DNPH) en minimisant l'intervention humaine et les risques de contamination.

Chaque cartouche de prélèvement est isolée entre deux électrovannes parfaitement étanches en position fermée. Douze prélèvements de 1 minutes à 0.1 L/min sont réalisés toutes les dix minutes et ce par séquence programmée.

## **1.2 : Techniques de séparations et d'analyses**

Une fois les prélèvements effectués, il est nécessaire de séparer les composés contenus dans les cartouches afin qu'ils puissent être détectés et analysés.

La technique de séparation, généralement utilisée, est la chromatographie. Les constituants du mélange à étudier sont entraînés par une phase mobile (gazeuse ou liquide) sur une phase stationnaire (colonne chromatographique). Il intervient un phénomène de migration différentielle des constituants suivant leur affinité vis à vis des phases mobile et stationnaire. Deux sortes de chromatographie sont utilisées depuis de nombreuses années pour l'analyse des COV atmosphériques : la chromatographie gazeuse (GC) (depuis 1958 avec les travaux de Eggersten<sup>97</sup>) et la chromatographie liquide haute performance (HPLC) (à partir des années 60 avec l'apparition des pompes à débit élevé).

Chaque procédé est suivi de différentes techniques de détection et de quantifications propres aux espèces étudiées. Respectivement, le spectromètre de masse (MS) et le détecteur à ionisation de flamme (FID) sont utilisés en Chromatographie phase gaz, tandis que le détecteur Ultra Violet fonctionne en association avec la chromatographie liquide (ces techniques de détection restent les plus répandues).

Trois paramètres interviennent alors en chromatographie selon un système donné et un composé donné:

- le temps de rétention permet l'identification d'un composé ;
- l'aire du pic chromatographique conduit à la quantification car elle est proportionnelle à la masse de composé adsorbée;
- la largeur du pic caractérise la qualité de séparation des constituants.



### **1.2.1: La GC/MS: Chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse**

En 1957, Holmes<sup>98</sup> met au point le premier GC/MS. Durant cinquante ans la technique n'a cessé de s'améliorer. Aujourd'hui, elle est la méthode analytique la plus performante et la plus utilisée pour l'analyse des COV.

La première étape de l'analyse des échantillons prélevés sur cartouches Tenax TA est leur désorption à haute température (Turbomatrix - Perkin Elmer). Les composés piégés sur l'adsorbant sont ainsi libérés suite à une volatilisation par augmentation de température puis séparés dans la colonne chromatographique et enfin analysés par le détecteur, un spectromètre de masse (GC/MS Gold Perkin Elmer) qui fournit des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes sur la base de leur rapport masse/charge.

Les conditions de séparations chromatographiques et les paramètres de la spectrométrie de masse sont les suivantes (respectivement tableau 15 et 16) :

<b>Programmation en température du four</b>	50°C pendant 5min 5°C/min jusqu'à 125°C 250°C pendant 5min
<b>Colonne chromatographique</b>	SGE Longueur 50m diamètre 330 µm
<b>Gaz chromatographique</b>	Hydrogène, Débit : 1 mL/min

**Tableau 15 : Paramètres du chromatographe gaz/Autosystem XL Perkin Elmer**

<b>Balayage en masse (m/z)</b>	35-350
<b>Scan time</b>	0,5 s
<b>Interscan delay</b>	0,03 s
<b>Impact Electronique</b>	70 eV
<b>Température Source</b>	180°C
<b>Durée de l'analyse</b>	20 min

**Tableau 16 : Paramètres du spectromètre de masse/Turbo Mass Perkin Elmer**

Le spectromètre de masse permet d'identifier directement les COV. Pour les quantifier, il faut préalablement effectuer un étalonnage par injection connue de composés identifiés. La limite de détection du GC/MS est 0,05 ppbV dans les conditions de prélèvement. Cette technique est la plus sensible.

### **1.2.2: La GC/FID: La chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur à ionisation de flamme**

Les composés adsorbés sur cartouches Tenax peuvent aussi être analysés avec un GC/FID suite à la phase de désorption primaire. Mis au point dans les années 60, le détecteur à ionisation de flamme convient à la détection d'une large gamme de composés organiques. Son principe repose sur l'ionisation des molécules lors de leur passage dans une flamme. Les électrons émis sont alors détectés.

Un étalonnage est nécessaire pour caractériser les composés et les quantifier. L'appareil est utilisé dans notre étude pour effectuer des contrôles de concentrations avec prélèvements par une boucle d'injection directe de 100 µL. Les paramètres de chromatographie sont les suivants :

<b>Programmation en température du four</b>	50°C pendant 5min 5°C/min jusqu'à 250°C 250°C pendant 5min
<b>Colonne chromatographique</b>	Perkin Elmer PE-5MS Longueur 50m diamètre 250 µm épaisseur 1 µm
<b>Gaz chromatographique</b>	Hydrogène, Débit : 1 mL/min

**Tableau 17 : Paramètres du chromatographe gaz/Perkin Elmer**

### **1.2.3: HPLC/UV-visible**

Les hydrazones formées au sein de la cartouche DNPH sont analysées par HPCL couplée à la spectrométrie UV-visible (Dionex). Pour effectuer cette analyse, le contenu de chaque cartouche est éluée par 3 ml d'acétonitrile (Acros Organic-hplc grade). Des flacons de 2 ml de cette élution sont placés dans un passeur automatique d'analyse (Dionex). 20 µL sont ensuite injectés dans la boucle et la colonne. Un programme de gradient d'élution a été mis en place pour optimiser la séparation des différents composés (tableau 20):

Temps	Acétonitrile	Eau
0 minutes	60 %	40 %
15 minutes	70 %	30 %
26 minutes	70 %	30 %
28 minutes	50%	50 %

**Tableau 18 : Gradient d'élution des analyses HPLC**

La durée de l'analyse est de 30 minutes avec un débit de 150 mL/minutes. La colonne de séparation des composés est une C18 phase inversée ultra pinacle Restek. La longueur d'onde de détection est de 365 nm. Le logiciel pour l'acquisition et l'interprétation des chromatogrammes est « Chromoléon » de Dionex. L'identification et la quantification sont effectuées suite à un étalonnage de l'appareil présenté par la suite.

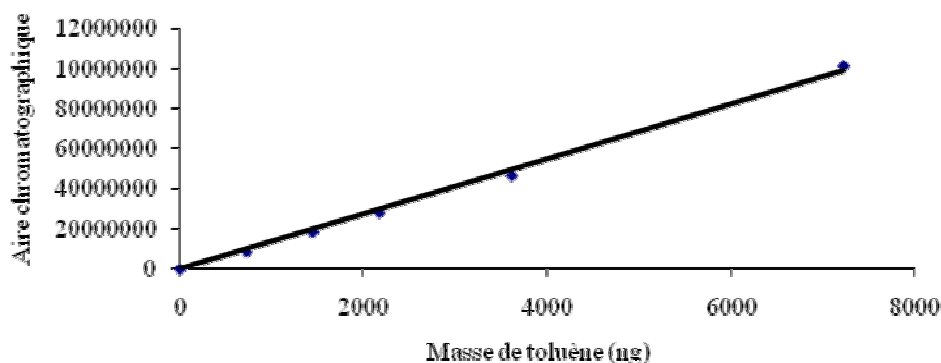
### 1.3 : Étalonage des appareils analytiques

Les techniques analytiques présentées précédemment doivent être étalonnées avec des échantillons de composés connus pour effectuer les caractérisations et les quantifications souhaitées. Les étalonnages sont effectués avec le toluène et le benzène pour la chromatographie gazeuse et avec une gamme atmosphérique de différents composés pour la chromatographie liquide.

#### *Étalonnage GC/MS :*

Les étalons gazeux sont générés dans une enceinte de 200 L en verre. La première étape est l'injection sous vide d'un volume donné de chaque composé liquide. Une fois l'injection effectuée, l'enceinte est portée à pression ambiante par addition d'air filtré sur cartouches de charbon actif et de silica gel. Le SASS effectue des prélèvements de  $0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  de différentes durées (1, 3, 5 et 10 minutes) permettant d'adsorber une masse proportionnellement croissante des composés. Connaissant la concentration des composés dans l'enceinte, il est possible de déduire la masse adsorbée par la cartouche. L'analyse GC/MS donne l'aire chromatographique et il est possible d'établir la droite d'étalonnage (figure 15). La concentration d'un composé donné se déduit grâce à la mesure du volume prélevé.

Dans les conditions opératoires choisies, le toluène a un temps de rétention de 5,70 minutes.



$$\text{Aire chromatographique} = 13721 \cdot \text{masse de toluène}$$

**Figure 15 : Droite d'étalonnage du toluène**

L'équation de droite est obtenue et son coefficient directeur est 13721. Le coefficient de corrélation  $R^2$  est de 0,99. La masse de composé adsorbé est donc égale à l'aire chromatographique divisée par 13721.

#### **Identification des temps de rétention en HPLC/UV :**

Il est nécessaire de préparer des solutions liquides d'hydrazones qui, diluées avec de l'acétonitrile, donnent les solutions étalons. Le protocole de préparation des solutions est décrit par Colomb<sup>44</sup> en 2000. Ces étalons permettent l'identification des éventuels intermédiaires suite à la séparation par la colonne chromatographique et donc de leur temps de rétention.

Chaque solution d'hydrazone est diluée puis analysée.

Suite à l'analyse des différents étalons, le temps de rétention des différents composés (Tableau 19) est obtenu:

Composés	Temps de rétention (minutes)	Composés	Temps de rétention (minutes)
Formaldéhyde	2,7	Benzaldéhyde	7,4
Acétaldéhyde	3,4	Isovaléraldéhyde	8,6
Acétone	4,4	hexanal	12,4
Propionaldéhyde	4,9	Octanal	20,0
Crotonaldéhyde	5,8	Nonanal	22,4
Butanal	6,6	Décanal	24,3

**Tableau 19 : Temps de rétention de composés carbonylés en HPLC**

Le tableau précédent présente une liste non exhaustive des COV présents dans l'atmosphère et pouvant apparaître dans la suite de l'étude.

## 1.4 : Système de génération de mélange gazeux

### 1.4.1: Principe

Il est nécessaire, pour la suite de l'étude, de mettre en place un système permettant la génération d'effluents gazeux à concentrations constantes en polluants. Une cuve en inox de 200 L joue le rôle d'enceinte de mélange. Des volumes connus de COV liquide sont injectés, par l'intermédiaire d'un septum, dans la cuve mise au préalable sous vide. Le contenu de la cuve est ensuite mis sous pression.

### 1.4.2: Calcul des concentrations

Pour avoir des concentrations constantes à débit constant de 0,5 à 2 L.min<sup>-1</sup> pendant 4 heures, la cuve est en surpression de 3 bars absolus. Les composés doivent être suffisamment volatils pour éviter les phénomènes de condensation sur les parois. Un détendeur en sortie règle la pression à 0,5 bar permettant d'avoir des surpressions négligeables pour des débits de sortie de 1 L.min<sup>-1</sup>.

Le calcul des concentrations générées en sortie est relativement simple et s'effectue selon la formule suivante :

$$C_{\text{cuve}} = \frac{\rho_{\text{tol}} \cdot \text{Vol}_{\text{liq.inject}}}{V \left( \frac{P_{\text{Surpression.cuve}}}{P_{\text{atmosphérique}}} \right)}$$

$C_{\text{cuve}}$  : concentration au sein de la cuve (g.L<sup>-1</sup>),  $V$  : volume de la cuve et volume injectés (L),

$\rho_{\text{tol}}$  : masse volumique (g.L<sup>-1</sup>) et  $P$  : pression (bar).

#### Relation 16 : Calcul des concentrations générées par la cuve

Le tableau suivant résume les principaux mélanges de toluène ( $\rho_{\text{tol}}$  : 867 g.L<sup>-1</sup>) générés au cours de notre étude:

Volume injecté (μL)	Concentrations injectées (relation 16) (μg.L <sup>-1</sup> )	Aires chromatographiques mesurées par GC/MS	Concentrations réelles au sein de la cuve déterminées par GC/MS (μg.L <sup>-1</sup> )
5	7,225	9913422	7,224
10	14,450	19824845	14,448
15	21,675	29740267	21,667
20	28,900	39653690	28,9

Tableau 20 : Concentrations en toluène générées par la cuve

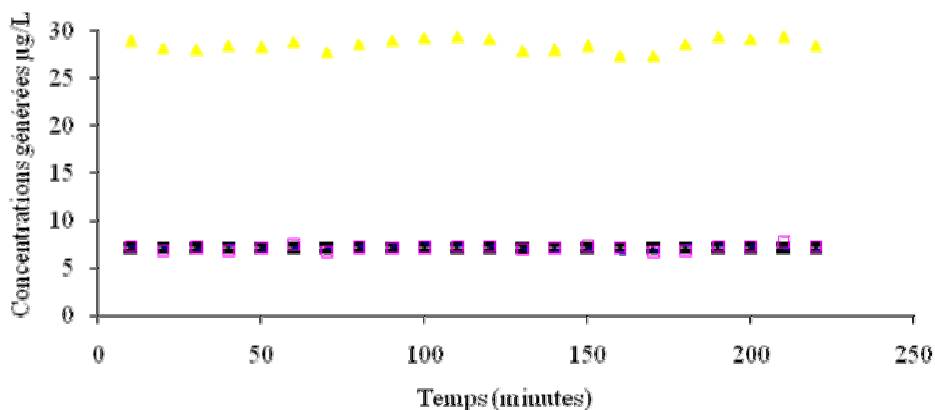
Les concentrations calculées par la relation 16 et les concentrations déterminées par GC/MS montre que la cuve n'est pas sujette à des phénomènes de condensations ou de fuites. La surpression permet de délivrer une concentration constante pendant une période de temps donnée, mais elle peut générer des perturbations sur cette dernière. Il est donc important d'évaluer la période de temps pendant laquelle la concentration de la cuve reste stable.

### **1.4.3: Stabilité de la cuve**

Des tests de stabilité ont été effectués pour contrôler que les phénomènes d'adsorption sur les parois sont négligeables et que les concentrations en sortie sont constantes. Ces tests ont été réalisés avec le toluène par prélèvements sur cartouches Tenax.

Les résultats suivants ont été réalisés avec un débit de  $1\text{L.min}^{-1}$  en sortie de cuve pour des concentrations en toluène de  $7,225\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  et  $28,900\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ . Le SASS a été programmé pour effectuer des prélèvements de  $0,1\text{ L.min}^{-1}$  d'une durée de 1 minute par intervalle de 10 minutes.

L'évolution des concentrations délivrées par la cuve en fonction du temps est présentée ci-dessous :



**Figure 16 : Stabilité de la cuve pour des effluents contenant  $7,225\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  et  $28,9\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  de toluène**

Le système de génération permet donc d'obtenir des concentrations moyennes et constantes de  $7,11 \pm 0,15\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  et  $29,06 \pm 0,56\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  de toluène pendant une période de 4 heures.

## 1.5 : Conclusion

Suite à la validation du système de génération d'atmosphère mis en place, il est possible d'aborder la conception même du système DPA, soit, dans un premier temps, le développement du photoréacteur, dans un second, de son système portable de mesures nommé « cellule atmosphérique et capteurs » et, dans un troisième, du système global mis en place pour l'étude.

Le paragraphe 2 est consacré à la description des photoréacteurs existants et de celui développé pour le projet DPA. Le paragraphe 3 introduit le développement des cellules atmosphériques et les principes généraux de détection des capteurs semi-conducteurs. La dernière partie présente l'ensemble du système développé et son interface de contrôle.

## 2 : Conception du photoréacteur

### 2.1 : Introduction aux photoréacteurs

Les premières applications techniques de la photocatalyse sont le développement des systèmes de dépollution des phases aqueuses et gazeuses<sup>99</sup>. Les photoréacteurs à base de semi-conducteurs tel que  $\text{TiO}_2$  (source UV +  $\text{TiO}_2$  ou autres semi-conducteurs dopés ou pas) se sont diversifiés pour des applications spécifiques de dépollution des phases gaz des polluants environnementaux émis<sup>100</sup> et des atmosphères intérieures ou confinées<sup>101</sup>.

La photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$  est aujourd'hui un processus performant de dépollution<sup>102</sup>. Mais les publications montrent que selon les paramètres du photoréacteur et l'utilisation de différents supports, certains composés ne peuvent être dégradés de manière complète et désactivent le support de photocatalyse. Certains composés se fragmentent, forment des intermédiaires ou se recombinent en de nouveaux, reproduisant ainsi l'équivalent d'une photochimie atmosphérique.

### 2.2: Les réacteurs de photocatalyse sur $\text{TiO}_2$

#### 2.2.1 : Les paramètres influençant la photocatalyse

Comme il a été exposé précédemment, il est important, dans la mise au point de photoréacteurs, de tenir compte des paramètres propres à toutes photocatalyses (énergie du photon incident, activation et réactivité du support, adsorption et désorption des composés à la surface du photocatalyseur, teneur en eau). Ces paramètres sont décrits dans le tableau 21 suivant :

Paramètres	Phénomènes	Remarques
Longueur d'onde incidente	Elle provoque le transfert de l'électron de la bande de valence à celle de conduction.	Dans le cas du $\text{TiO}_2$ , une longueur d'onde $< 388$ nm est nécessaire.
Concentration en composants de la phase gazeuse	Lors d'un phénomène d'adsorption de composé, il y a la mise en place d'un équilibre thermodynamique entre phase gaz et le photocatalyseur solide où la quantité du composé adsorbée sur le photocatalyseur est fonction de la concentration de l'effluent en composé.	L'occupation complète de sites actifs du catalyseur permet une vitesse maximale de dégradation.
Nature et quantité du photocatalyseur	L'efficacité d'un photocatalyseur est liée à sa capacité d'adsorption, c'est-à-dire à sa surface spécifique.	La vitesse de dégradation croît avec la masse du photocatalyseur utilisée.
Température et humidité	La température intervient sur l'équilibre d'adsorption. L'humidité intervient sur la production de radicaux.	Entre 10-80 °C, la température n'a aucun effet perceptible. Plus le degré d'humidité augmente plus il y a formation de radicaux.
Intensité du rayonnement	Le photon permet l'activation du photocatalyseur et donc les réactions de photocatalyse.	La vitesse de dégradation augmente avec l'énergie de rayonnement. Plus l'énergie incidente au support est importante, plus le support est activé.

**Tableau 21 : Paramètres principaux régissant la photocatalyse**

A partir de ces différents paramètres, il est possible d'élaborer de multiples réacteurs de géométrie et spécificités différentes. La nature et la structure du photocatalyseur sont une caractéristique importante dans un système de dépollution d'eau sous lumière solaire. Un système de décontamination de salle ou d'environnement en composés organiques nécessitera un couplage de lampe UV à vapeur de mercure, des médias dopés et une possibilité d'adjonction d'eau pour contrôler l'humidité.

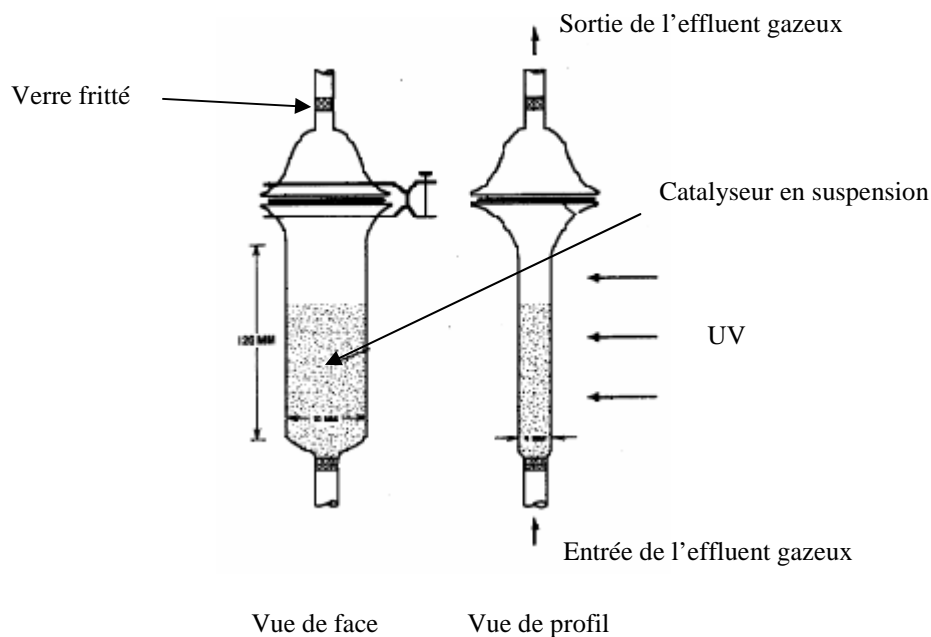


Les paragraphes suivants présentent les principaux réacteurs mis en place pour étudier la photocatalyse en phase gaz et des exemples de réacteurs développés par les industriels pour la dépollution d'effluent gazeux.

### **2.2.2 : Les photoréacteurs de laboratoires**

Dans la mise en place de microréacteurs de laboratoire, la géométrie et la composition du photoréacteur, l'enceinte de photocatalyse et le positionnement de la source lumineuse doivent être étudiés pour assurer une efficacité optimale dans l'application souhaitée. Zhao<sup>103</sup> a décrit les réacteurs les plus fréquemment utilisés:

-le photoréacteur à lit fluidisé (figure 17). L'oxyde de titane est en fluidisation dans l'effluent.

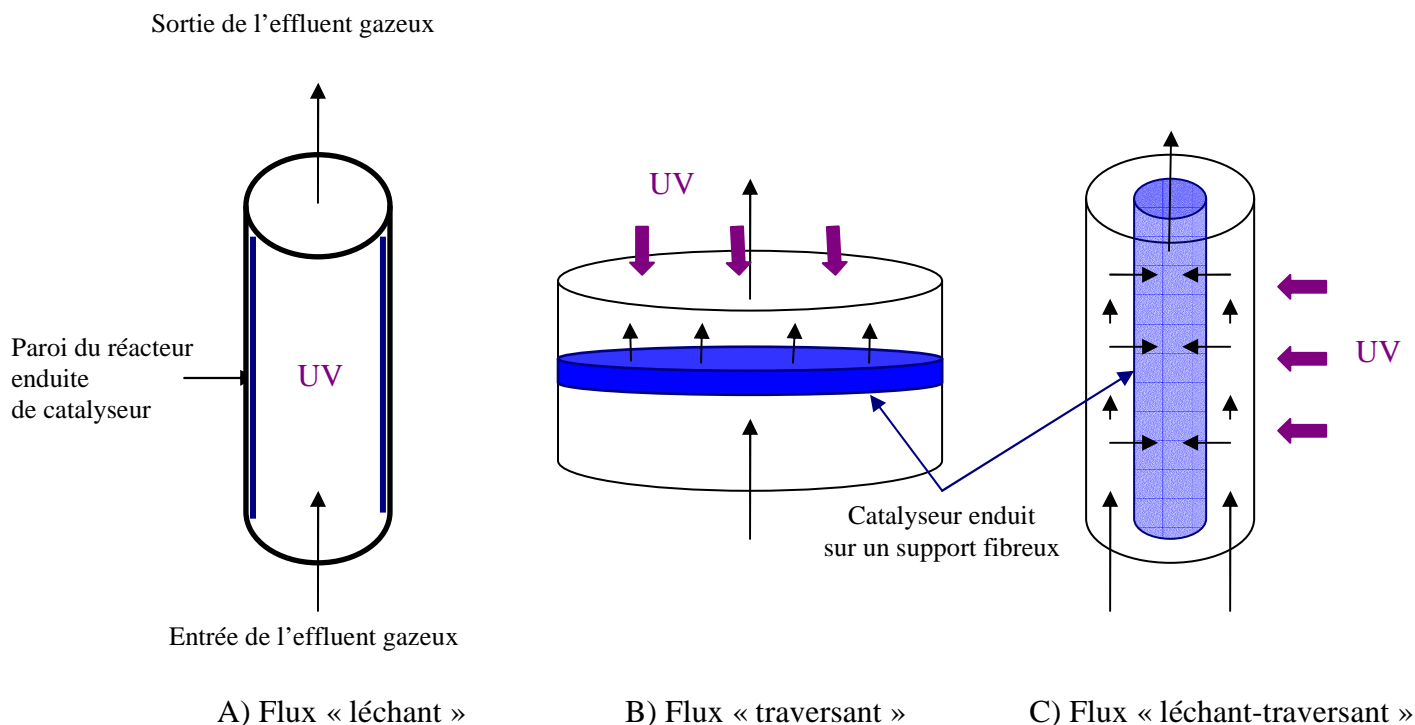


**Figure 17 : Photoréacteur à lit fluidisé de Dibble et Raupp<sup>104</sup>**

Le réacteur à lit fluidisé permet d'obtenir une importante surface de contact entre le catalyseur et l'effluent. Le verre fritté prévient les pertes en  $\text{TiO}_2$ . La source UV peut être positionnée à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur modifiant ainsi l'efficacité. Ces réacteurs sont utilisés uniquement avec des faibles débits d'effluent.

-les photoréacteurs annulaires (figure 18) : le  $\text{TiO}_2$  peut être enduit sur la paroi cylindrique de ce dernier ou supporté par un média (photoréacteur à « film ») (Shiraishi, 1999). Leur différence

vient essentiellement de la surface de contact avec l'effluent et l'écoulement suivi par celui-ci. Il y a, selon la géométrie du réacteur et la répartition du média, des écoulements « léchant », « traversant » et « léchant-traversant ».



**Figure 18 : Photoréacteurs annulaires**

L'irradiation photonique est très homogène et ces réacteurs peuvent fonctionner soit en continu (réacteur ouvert), soit en discontinu (réacteur fermé). Ils sont moins efficaces, en terme de minéralisation complète des composés, que les réacteurs à « lit fluidisé », mais plus simple de réalisation.

-les photoréacteurs en « nid d'abeille » (figure 19) : Le  $\text{TiO}_2$  est enduit sur un support dont la surface est composée de polyèdres cubiques bitronqués. Ces polyèdres permettent une surface d'échange  $\text{TiO}_2$ -effluent très importante mais la photocatalyse n'est efficace qu'avec l'utilisation de faible débit de flux gazeux.

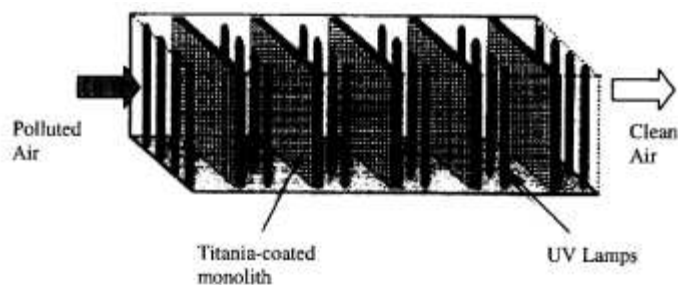


Figure 19 : Photoréacteur en « nid d'abeille » de Hossain<sup>105</sup>

### 2.2.3 : Les photoréacteurs industriels

Les réacteurs industriels ont comme principale application la réduction des polluants émis. Leur technologie et leur forme sont les mêmes que celles de laboratoires. La plupart sont des réacteurs de dépollution à flux léchant. Chaque réacteur développé est dimensionné et optimisé pour une application donnée.

Ahlstrom a développé ainsi un photoréacteur de dépollution appliqué aux odeurs de porcherie (composés aromatiques : phtalates) (figure 20) :



Figure 20 : Photoréacteur de réduction des émissions odorantes

Ce photoréacteur, flux « léchant », peut dépolluer de 1000 à 3000 m<sup>3</sup> par heure. Ce photoréacteur a un fort encombrement du fait de ces capacités de traitement.

Aussi la société Ahlstrom a développé des photoréacteurs plus petits visant la purification et la désinfection d'air intérieur (figure 21) tel que celui des hôpitaux<sup>106</sup>.



**Figure 21 : Photoréacteurs de purification et de désinfection**

Ce réacteur à flux léchant à la capacité de dégrader les COV mais aussi les bactéries tel que les staphylocoques et les légionelloses.

En collaboration avec CIAT, Ahlstrom a développé un système pour purifier l'atmosphère des caves à vin (figure 22):



**Figure 22 : Purificateur Vinéo**

Le système Vinéo<sup>104</sup> permet d'éviter le goût de bouchon en traitant une dizaine de ppm de dichloroanisol à  $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Les systèmes de purification d'air par photocatalyse se tourne aujourd'hui vers le marché domestique. La société Anemo a développé un purificateur d'air chargé en particules et COV. Le système est composé d'un filtre en charbon actif et d'un photoréacteur annulaire<sup>107</sup> :



**Figure 23 : Purificateur domestique Anemo**

Le système a un taux de dégradation de 80 % et permet une minéralisation complète des polluants.

#### **2.2.4 : Conclusion**

Le photoréacteur, développé pour l'étude DPA, doit dégrader de manière incomplète les polluants de la phase gaz et ainsi reproduire une réactivité proche de la photochimie atmosphérique. Il doit pouvoir fonctionner en continu avec des débits importants et mais aussi permettre le prélèvement d'échantillon. Aussi les photoréacteurs à lit fluidisé et en nid d'abeille ne sont pas adaptés à notre étude car ils fonctionnent avec de faibles débits.

Le système développé dans le cadre de DPA est donc un photoréacteur annulaire à film de  $\text{TiO}_2$ .

### **2.3: Réalisation du photoréacteur**

#### **2.3.1: Géométrie**

Les réacteurs à film semblent les mieux adaptés à l'application. Ils permettent de travailler en phase gaz et la bibliographie (voir chapitre I, paragraphe 3.3 et chapitre II, paragraphe 2.2) a montré que le support film génère des intermédiaires réactionnels.

Le réacteur doit posséder une surface de photocatalyse la plus homogène possible. Un flux gazeux avec une trajectoire tangentielle au média photocatalytique apparaît comme un bon compromis. Le volume gazeux qui traverse le réacteur doit être irradié dans son ensemble avec un temps d'exposition constant si l'on veut reproduire la photochimie. La photocatalyse est réalisée en réacteur ouvert permettant une analyse en continu et en temps réel. Cela permet de suivre l'évolution de la masse d'air.

Pour cette raison, les photoréacteurs à film de catalyseur cylindrique paraissent remplir l'ensemble des conditions vues précédemment.

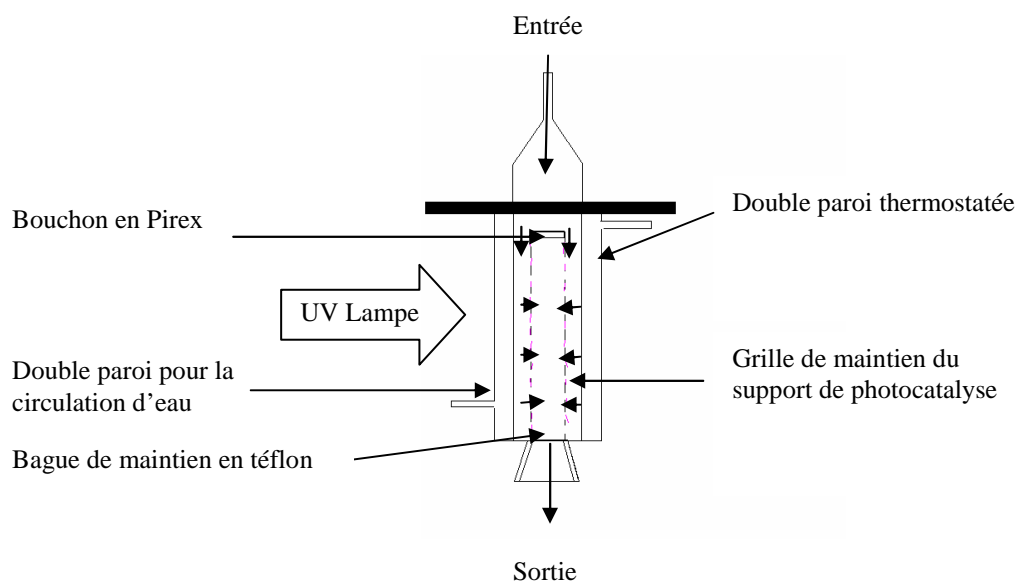
Le matériau du réacteur doit être inerte chimiquement et le Pyrex permet d'éviter les phénomènes d'adsorption des composés à sa surface. Son effet sur le rayonnement est discuté ci-dessous.

Le média de photocatalyse repose sur une grille cylindrique de 0,5 cm de diamètre et de 10 cm de longueur. Un bouchon de Pyrex maintient le support contre la grille et assure l'étanchéité en tête de support.

Une bague en téflon permet le cerclage du support et de la grille ainsi que l'étanchéité à la base du réacteur. Une surface de média photocatalytique de  $35 \text{ cm}^2$  est enroulée en plusieurs couches sur une grille de maintien. La surface exposée aux irradiations est de  $12 \text{ cm}^2$ . Le volume accessible du photoréacteur est de 210 ml, et son diamètre est de 6,5 cm.

Le photoréacteur doit être équipé d'une double paroi avec circulation d'eau permettant de contrôler la température interne du réacteur. La faible taille du réacteur soumis aux UV peut engendrer une surchauffe globale du photoréacteur (figure 24) et modifier les conditions de dégradation.

La source UV est externe au réacteur et permet une activation optimale du  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 24: Potoréacteur**

### 2.3.2: Source UV

La source UV est une lampe à vapeur de mercure haute pression HPK125 placée à l'extérieur du réacteur à 10 cm du centre de ce dernier. Le spectre de la lampe UV s'étend de 200 nm à 600 nm. La double paroi en Pyrex refroidie à l'eau absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Des parois réfléchissantes ont été placées autour du réacteur pour un éclairage optimal de celui-ci. La longueur d'onde permettant l'activation du  $\text{TiO}_2$  et du processus de photocatalyse est de 365 nm. L'irradiation communiquée par le fabricant a une intensité de  $8 \text{ W.m}^{-2}$  pour cette longueur d'onde (figure 24).

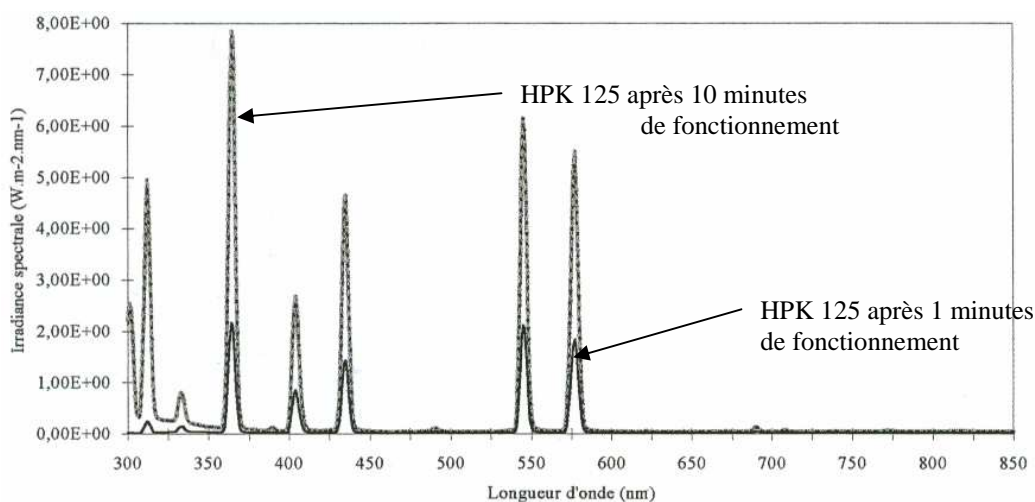


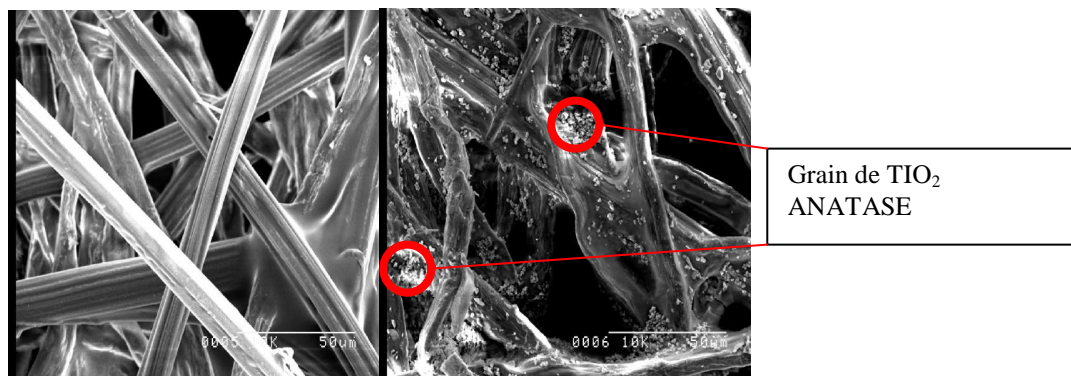
Figure 25 : Spectre de la lampe UV HPK 125

Ne connaissant pas les conditions expérimentales de l'élaboration de ce spectre, il est apparu important d'effectuer une mesure de la puissance incidente à 365 nm au centre de notre réacteur. La mesure a été effectuée à l'aide d'un radiomètre VLX-3W fabriqué par Vilber Lourmat. La puissance mesurée est de  $1,9 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Cette puissance correspond à un nombre de  $3,46.10^{15} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  incidents à la surface du média de photocatalyse.

### 2.3.3: Média de photocatalyse

Le média de photocatalyse est le support des processus de dégradation. Ce dernier est fourni par Alhstrom (partenaire du projet DPA). Il est composé d'un support fibreux cellulosique enduit avec une suspension de  $\text{TiO}_2$  (PC 500 fourni par Millennium) en présence d'un liant minérale à base de

silice<sup>108</sup>. Cette silice recouvre intégralement le support en cellulose et transmet l'intégralité des UV. Cela évite la photodégradation de la cellulose par les irradiations UV.



**Figure 26 : Support vierge et avec TiO<sub>2</sub> (image MBE)**

Les caractéristiques du TiO<sub>2</sub> utilisé (PC 500) sont :

- Anatase : 99 % ;
- Surface spécifique supérieure à 350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>;
- Diamètre moyen des particules 0.6 - 2.2 μm ;
- Diamètre moyen des cristallites 5 - 10 nm ;

Le TiO<sub>2</sub> est enduit sur le support à raison de 15-20 g.m<sup>-2</sup>.

#### **2.3.4: Récapitulatif**

Le tableau suivant reprend l'ensemble des caractéristiques composant le photoréacteur:

<b>Volume</b>	210 ml
<b>Diamètre réacteur</b>	6,5 cm
<b>Surface accessible de photocatalyseur</b>	12 cm <sup>2</sup>
<b>λ<sub>irradiation</sub></b>	290 – 400 nm
<b>Masse de TiO<sub>2</sub> mis en oeuvre</b>	18 – 24 mg

**Tableau 22 : Caractéristiques du photoréacteur**



En considérant que le média reçoit uniformément une puissance de  $19 \text{ W.m}^{-2}$ , le nombre de photons incidents est de  **$3,46 \cdot 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2}$** . Selon Henderson, 1 photon forme 2 radicaux hydroxyles. Ces photons peuvent produire  **$6,92 \cdot 10^{15} \text{ radicaux OH}^\bullet$** .

Selon Herrmann (confère page 55, relation 8),  $240 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  de  $\text{TiO}_2$ , soit  $18,08 \cdot 10^{19}$  molécules sont susceptibles de produire de  **$4,2 \cdot 10^{19} \text{ radicaux OH}^\bullet$**  lors de la photocatalyse.

Le réacteur est soumis, dans le cas de l'étude, à des humidités relatives comprises entre 10 et 90 %, soit la présence de  $0,57 \cdot 10^{17}$  à  $4,01 \cdot 10^{17}$  molécules de  $\text{H}_2\text{O.cm}^{-3}$ .

La production des radicaux est donc contrôlée au sein du réacteur par la lampe UV HPK 125.

### *3 : Cellules atmosphériques et capteurs*

Le système « DPA » doit avoir la capacité d'être mobile, donc de faible encombrement et de représenter un faible coût financier. Il doit être capable de réaliser l'analyse complète des polluants atmosphériques en amont et en aval du photoréacteur, afin de pouvoir évaluer l'évolution des caractéristiques chimiques des masses d'air étudiées.

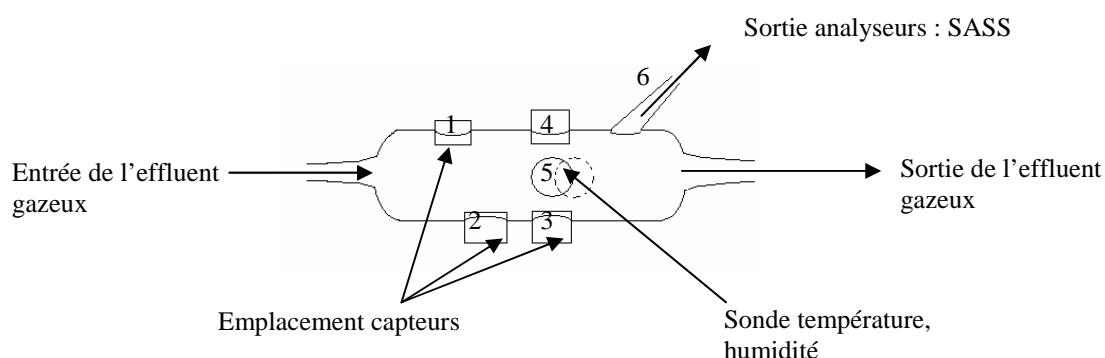
La contrainte, liée à un système d'analyse de taille réduite et peu onéreux, a amenée à envisager l'utilisation de capteurs commerciaux et d'un système de traitement de données associé. Leur mise en place nécessite la conception de cellules dites « atmosphériques ». Dans un premier temps, les cellules atmosphériques sont décrites ; puis dans un deuxième temps, les principes généraux de fonctionnement des capteurs sont exposés.

#### **3.1 : Les cellules atmosphériques**

Le système d'analyse portative DPA est constitué de cellules « atmosphériques ». Ces cellules ont pour mission d'analyser et d'évaluer les variations de concentration en composés avant et après le photoréacteur. Elles ne doivent en aucun moment modifier les concentrations de nos effluents gazeux par des phénomènes d'adsorption sur les parois et de modification de débit par perte de charge. Elles ne doivent pas interagir chimiquement et hydrodynamiquement avec les composés présents dans la phase gaz. La surface de contact entre les parties sensibles des capteurs et les composés gazeux doit être optimale.

Les cellules atmosphériques sont représentées figure 27 et servent donc d'enceinte de prélèvements et de mesures. En Pyrex, de forme cylindrique, de capacité volumique 200 mL, elles sont

parcourues par un flux gazeux longitudinal ; des orifices (1, 2, 3 et 4) de diamètres de 5 mm (1) et de 10 mm (2, 3 et 4) permettent la mise en place de capteurs dont la partie sensible est exposée tangentiellement à l'écoulement du fluide. De plus, des orifices sont également prévus pour la mise en place de système de mesures d'humidité et de température (5) au moyen de sonde Hydroclip. Enfin, une partie du flux gazeux peut être extrait de la cellule (6) pour être acheminé vers le système de prélèvements SASS.



**Figure 27 : Cellule Atmosphérique**

### 3.2: Les capteurs

En 2001, Brunet<sup>109</sup> montre que l'acquisition et le traitement des données issues des capteurs permettent une étude directe du devenir de l'atmosphère sans passer par l'utilisation d'un parc analytique lourd, onéreux en moyens humains et techniques.

#### 3.2.1: Introduction

L'utilisation des capteurs a pour but la mise en place d'un système d'analyses portatives des phases gazeuses atmosphériques entrant et sortant du photoréacteur. Cette technologie est cependant relativement récente et innovante en terme d'application atmosphérique<sup>110</sup>.

Suite à l'étude bibliographique, les composés pertinents pour le système « DPA » sont O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, COV, CO, CO<sub>2</sub>, et SO<sub>2</sub>.

Pour le choix des capteurs commerciaux, les performances principales de ces derniers sont traduites par trois caractéristiques de leurs éléments sensibles : **la sensibilité ou résolution, la sélectivité ou justesse, et la stabilité/répétabilité ou constance**<sup>111</sup>.

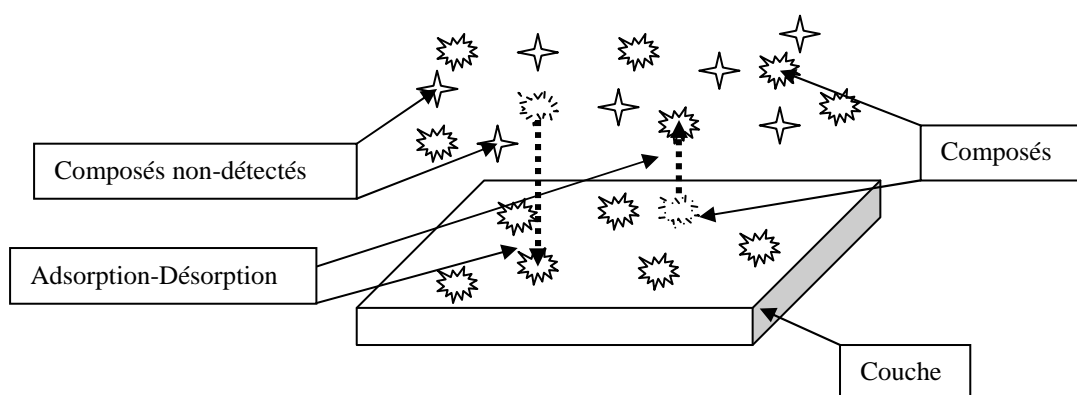
Commercialement, les capteurs semi-conducteurs et électrochimiques sont les plus répandus à l'heure actuelle. Un capteur semi-conducteur est composé d'oxydes métalliques tandis qu'un capteur électrochimique est exclusivement constitué d'un oxyde métallique recouvert d'une membrane sélective en polymère.

### **3.2.2 : Présentation technique des capteurs semi-conducteurs et électrochimiques :**

De façon théorique, un capteur pour un composé gazeux doit présenter au moins deux fonctions de base : une fonction pour reconnaître un produit particulier dans un mélange complexe (fonction de reconnaissance/partie réceptive) et une fonction pour transcrire la reconnaissance du gaz en signal électrique ou optique (fonction de transduction/partie transductrice)<sup>112</sup>.

Dans le cadre des capteurs semi-conducteurs et électrochimiques, la partie transductrice est formée par un cortège d'électrodes et la partie réceptive, dite « couche sensible », est composée d'un semi-conducteur ou/et d'un polymère<sup>113</sup>. Cette dernière est un maillon essentiel du capteur gaz. En effet, la couche sensible a pour rôle d'adsorber à sa surface les espèces à détecter. La présence de celles-ci entraîne une modification d'une ou plusieurs de ses propriétés.

Cette variation est ensuite mesurée par la partie transductrice. Une fois détectés, les composés sont désorbés pour éviter la saturation de la couche sensible. En 1981, Zemel<sup>114</sup> décrit le fonctionnement d'une couche sensible d'un semi-conducteur:



**Figure 28 : Couche sensible**

La figure 28 décrit quatre propriétés importantes et requises pour une couche sensible :

- La stabilité/ répétabilité : possibilité de désorption du composant et de non saturation au cours du temps permettant d'effectuer plusieurs mesures identiques.
- La sélectivité : capacité à retenir un composant spécifique.
- La sensibilité : propriété à être modifiée de manière importante en présence du composant.

Les mécanismes physico-chimiques des semi-conducteurs et le développement des capteurs sont décrits en Annexe IV.

La modification de la couche sensible peut être mesurée par la partie transductrice : il peut s'agir d'une modification de sa conductivité par exemple proportionnelle à la concentration en polluants adsorbés. Aussi, les données, transmises par les capteurs décrivant le phénomène de détection, sont des tensions (Volts) ou des intensités (Ampère). Ce sont ces valeurs qui sont ensuite traitées pour être converties en concentrations.

### **3.2.3: Conclusion**

Il est difficile d'évaluer les performances des capteurs commerciaux existants ainsi que leur fiabilité dans l'application DPA à partir des documents constructeurs fournis (Annexe V). Michel Hubin <sup>115</sup> a travaillé au développement et à l'utilisation de nombreux capteurs au CNRS de Rouen.

Après analyse des documentations constructeurs et synthèse bibliographique, il est apparu que deux constructeurs répondent à un objectif de système miniaturisé, de faible coût et d'une grande sensibilité, sélectivité et stabilité à différents polluants atmosphériques.

Les constructeurs retenus sont:

- la compagnie Figaro Inc ;
- la compagnie allemande Sensoric filiale de UST (Umwelt Sensor Technik GmbH).

Il a donc été possible de choisir pour cette étude des capteurs susceptibles de convenir à l'application en terme de sélectivité (composés à détecter : O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, COV, CO, CO<sub>2</sub>), Sensibilité (gamme de mesure en corrélation avec les concentrations à l'émission ou atmosphérique) et stabilité (méthode non destructive du signal au cours du temps, sans interférence ni saturation).

Les COV et le CO<sub>2</sub> sont mesurés par des capteurs Figaro Inc., tandis que NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et CO seront détectés par des capteurs Sensoric.

L'ensemble des caractéristiques principales des capteurs est résumé dans le tableau 23:

Composés	Référence	Fabricant	Gamme de mesures	Résolution	Gamme du système DPA	Nature du signal transmis
COV totaux	TGS 2602 (SC)	Figaro	1-10 ppm	/	0,1-10 ppm	mA
CO <sub>2</sub>	TGS 4161 (SC)	Figaro	350-5000 ppm	/	> 376 ppm	Volts
NO	NO 3E 100 (Electrochimique)	Sensoric	0-100 ppm	700ppb	0-10 ppm	Volts
NO <sub>2</sub>	NO2 2E 50 (Electrochimique)	Sensoric	0-50 ppm	100ppb	0-5 ppm	Volts
CO	CO 2E 300 (Electrochimique)	Sensoric	0-500 ppm	3ppm	10-100 ppm	Volts
O <sub>3</sub>	O3 3E 1 (Electrochimique)	Sensoric	0-1 ppm	30 ppb	0-1 ppm	Volts

**Tableau 23 : Capteurs Commerciaux sélectionnés**

Les gammes de mesures présentées sont supérieures aux concentrations rencontrées au sein de la troposphère. La résolution des capteurs commerciaux n'est pas encore suffisante pour des mesures directes de l'atmosphère pour les applications envisagées pour le système « DPA ».

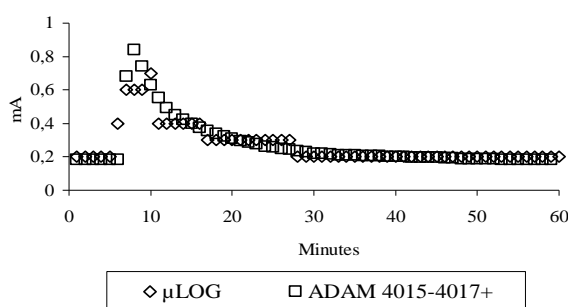
Par ailleurs, les recherches récentes montrent les grandes possibilités de ces derniers. L'étude se fera dans une gamme supérieure, mais il faut garder à l'esprit que le développement des nanotechnologies et des capteurs permettra, dans un avenir proche, des applications pour les concentrations atmosphériques.

### 3.3: Les systèmes d'acquisitions et le traitements des données $\mu$ LOG et ADAM

Les capteurs et les cartes électroniques associées aux cellules de mesures délivrent un signal qui fluctue selon l'adsorption de composés par la couche sensible. Ce signal peut être une tension ou une intensité. Il est donc nécessaire d'avoir un système de lecture et d'enregistrement des signaux analogiques pour traiter les données transmises par les capteurs.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à un système de lecture directe ( $\mu$ LOG). Le système  $\mu$ LOG a démontré rapidement ses limites en terme de résolution et traitement du signal au cours du temps. Dans un système intégrant plusieurs capteurs, il a été nécessaire d'utiliser un système qui permet de lire, suivre, enregistrer et retraiter le signal de chaque capteur en temps réel et par la suite de déterminer un indice DPA.

Les modules ADAM, couplés avec un logiciel de programmation, présentent ces caractéristiques et ces performances. La figure 29 montre les réponses délivrées respectivement par  $\mu$ LOG et ADAM 4015-4017+, lors de la détection du toluène:



**Figure 29 : Comparaison des réponses  $\mu$ LOG et ADAM**

Le  $\mu$ LOG délivre un signal « créneau » contrairement au module ADAM. Le  $\mu$ LOG ne peut donc pas suivre une modification brutale de concentrations. De plus, il n'offre pas la possibilité de suivre plusieurs capteurs à la fois comme les modules ADAM.

Le système choisi est donc le couplage des modules ADAM 4015-4017+ avec le logiciel MoviconX.

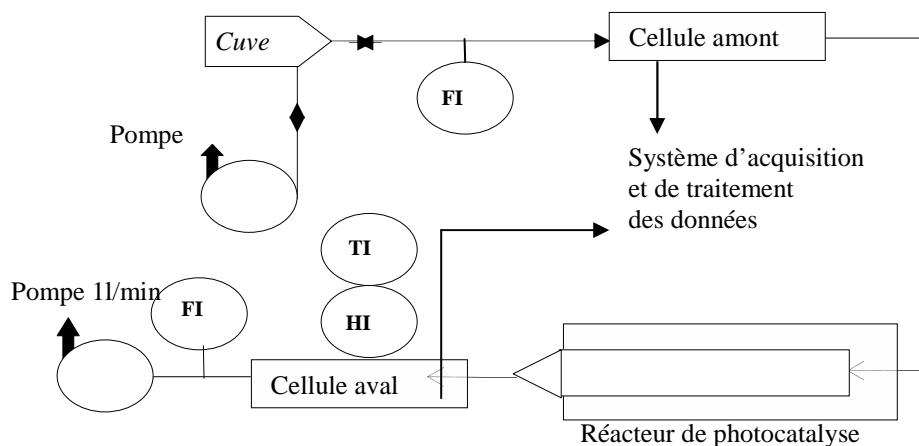
## 4 : Présentation du système global DPA

### 4.1 : Système DPA

#### 4.1.1: Description

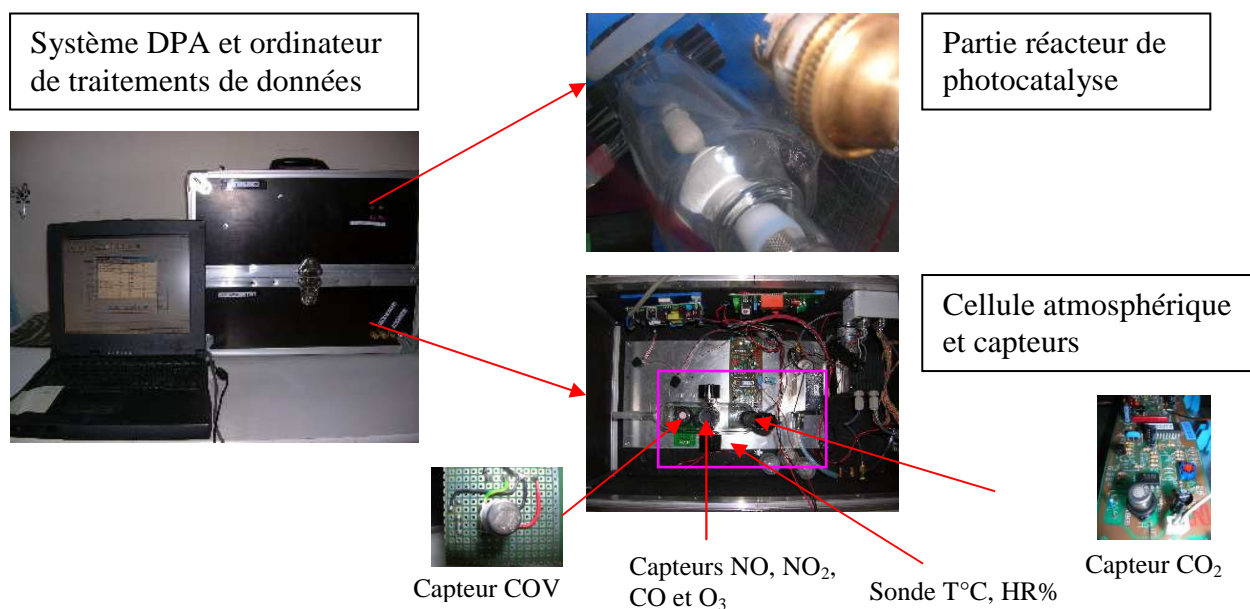
La figure 30 ci-dessous reprend schématiquement l'ensemble du système « DPA ». Il est composé de la cuve de mélange, de deux cellules atmosphériques permettant d'obtenir un bilan chimique initial et final en amont et aval du photoréacteur et d'une pompe de régulation de débit en sortie du

système pour compenser les pertes de charges liées aux tuyaux et au photocatalyseur. Deux débitmètres contrôlent les débits en sortie de cuve et en sortie de système. L'humidité relative et la température est mesurée en sortie de cuve par la sonde Hydroclip couplée à la cellule aval :



**Figure 30 : Système DPA couplé à la cuve de mélange**

Les photos suivantes (figure 31) présentent le prototype DPA développé au cours de cette étude et les différents éléments qui le composent :



**Figure 31 : Prototype DPA**

Le prototype a été conçu pour avoir un encombrement minimal : ses dimensions sont de 30 cm x 50 cm x 25 cm. Le poids est de 16 kg. Son alimentation électrique n'est pas autonome. Cette autonomie fait partie des perspectives futures de développement.

La partie acquisition et traitement de données est exposée ci-dessous.

#### 4.1.2 : Interfaces d'acquisitions et de traitements de données MoviconX :

La figure 31 présente l'interface MoviconX développée pour le système « DPA ». Cette interface comporte quatre « fenêtres » permettant de suivre les valeurs numériques et analogiques en temps réel transmises par les modules, de suivre le bon fonctionnement des éléments du système, mais aussi de visualiser en temps réel les données des capteurs et leur concentration :

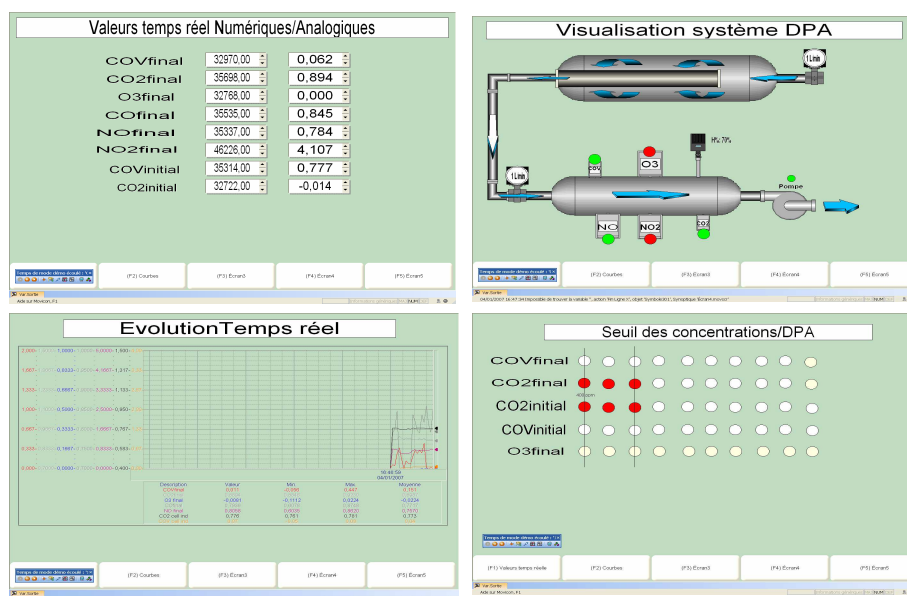


Figure 32 : Interface MoviconX

## 4.2 : Conclusion

Le système présenté permet le suivi et le devenir chimique des composés gazeux précédemment définis au cours de la photocatalyse. Suite à ce développement technique, il faut tester les cellules atmosphériques et les capteurs pour valider leurs mesures. De-même, il faut évaluer si le photoréacteur peut reproduire les processus photochimiques et générer des intermédiaires réactionnels dont la quantification peut permettre l'évaluation d'un indice « DPA ».



Le prochain chapitre est consacré à l'étude et la validation du système DPA. Ceci est une première étude effectuée avec comme composé cible : le toluène. Il s'agit ici d'établir la faisabilité du projet.

# Chapitre III



## **Chapitre III :**

### **Etude et validation du système DPA**

L'étude et la validation du système DPA s'effectuent en deux parties : d'une part la caractérisation des capteurs utilisés au sein des cellules atmosphériques, et d'autre part l'étude, par le biais de ces cellules et du parc analytique, de la photodégradation d'un COV : le toluène.

#### *1 : Etude des caractéristiques principales des capteurs utilisés*

Il est nécessaire de contrôler le bon fonctionnement des capteurs sélectionnés pour l'étude et de mesurer leur degré de fiabilité lors de mesures. L'ensemble des documents commerciaux et techniques manque de clarté sur les possibilités réelles des capteurs dans le cadre de l'application DPA.

Aucune précision n'est apportée sur la possibilité des capteurs de travailler en dynamique ou en statique. Selon Lalauze <sup>116</sup>, la partie réceptive d'un capteur doit atteindre un équilibre thermodynamique entre sa phase solide (partie réceptive) et la phase gaz. Cet équilibre est atteint plus ou moins rapidement suivant le régime d'écoulement et dépend de la température, de l'humidité, de la pression et de la concentration de l'effluent.

Ces différents paramètres peuvent ainsi influencer la qualité de la détection dans les conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d'évaluer les caractéristiques principales des capteurs sélectionnés pour l'étude DPA : la sélectivité, la stabilité et la répétabilité. Ceci est réalisé avec les capteurs préalablement conditionnés sous un flux d'azote ou d'air pur et exposés à différents COV à pression atmosphérique et à température ambiante.

#### **1.1 : Sélectivité/sensibilité**

Un capteur est dit sélectif lorsqu'il est capable de détecter et de délivrer un signal suffisamment sensible en présence du composé dont il est spécifique. Pour une mesure précise vis à vis d'un composé, le capteur doit présenter une sélectivité et une sensibilité suffisamment importante pour éviter que d'autres composés interfèrent avec le signal. Les composants sélectifs du capteur doivent donc retenir le ou les composants spécifiques et délivrer un signal mesurable.

Pijolat<sup>117</sup> montre que la pression de vapeur saturante des composés présents dans une atmosphère influe sur la réponse des parties sélectives des capteurs type semi-conducteur. Plus la pression de vapeur saturante est importante, plus le composé est volatil et donc plus il est facilement détectable. Les COV ont des pressions de vapeur saturante comprise entre 10 Pa et 100000 Pa et ils sont donc plus ou moins volatils. Il est donc nécessaire de contrôler si le capteur COV est bien sélectif et suffisamment sensible aux différentes familles chimiques de COV que l'on peut rencontrer en atmosphère ambiante ou à l'émission de procédés industriels.

De plus, Pijolat<sup>118&119</sup> décrit les mécanismes de sélectivité de composés tel que CO<sub>2</sub> pour les capteurs semi-conducteurs type Figaro. Cette détection se fait par la réduction de la fonction oxydante carbonyle de ce dernier. Les composés comportant une fonction carbonyle sont susceptibles d'avoir une influence sur les signaux transmis par le capteur.

Dans le cadre de l'étude DPA, les sélectivités respectives des capteurs COV et CO<sub>2</sub> ont été testées.

Deux expériences ont été ainsi réalisées :

- Pour le capteur COV, on prépare des effluents contenant différents COV dans la cuve de mélange. Le capteur, dont la sélectivité est étudiée, est placé dans la cellule atmosphérique balayée par un flux de 1L.min<sup>-1</sup> à température et humidité relative constante. La réponse de ce dernier est ensuite enregistrée et étudiée.

- Pour l'étude de la sélectivité du capteur CO<sub>2</sub>, des injections liquides de 1 µL d'acétone ont été réalisées.

### **1.1.1: Étude de la sélectivité du capteur COV**

Les composés étudiés sont choisis pour leurs propriétés physico-chimiques et leurs structures moléculaires différentes. Ceci permet ainsi de préciser quelles caractéristiques influent sur la détection du capteur: la nature des liaisons, la masse volumique ou la pression de vapeur saturante. La pression de vapeur saturante est déterminée selon la loi d'Antoine<sup>120</sup> à 295 K (température moyenne d'utilisation du système). Elle permet d'évaluer la volatilité du composé.

$$\log_{10} P_{\text{vapeur saturante}} = A - \frac{B}{C+T}$$

(A, B, C sont les constantes d'Antoine pour chaque composé<sup>120</sup> et T est la température)

### **Relation 17 : Loi d'Antoine**

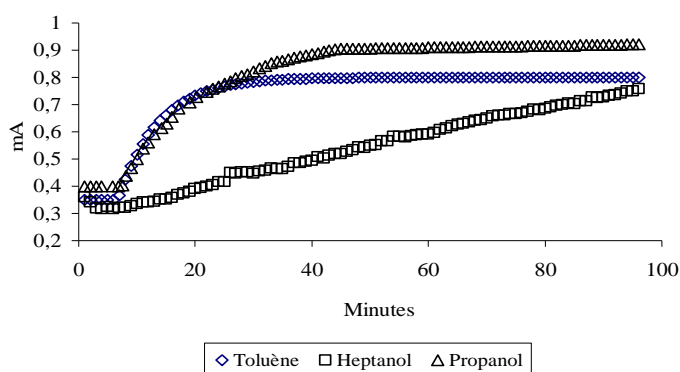
Le tableau ci-dessous récapitule les concentrations préparées ainsi que les constantes d'Antoine pour chaque composé:

Composés	Formule	Masse molaire $\text{g.mol}^{-1}$	Masse volumique $\text{g.L}^{-1}$	Concentration $\mu\text{g.L}^{-1}$	A	B	C	Pression de vapeur saturante Pa ( 295 K)
Heptanol (Accros)	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	116,2	820	27,33	6,5	1473,9	-98,0	15
Toluène (Sigma – aldrich)	$\text{C}_7\text{H}_8$	92,14	867	7,225	6,1	1374,9	-49,6	3210
2-Propanol (Merk)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,1	780	26	6,4	1107,3	-103,9	4660

**Tableau 24 : Propriétés physico-chimiques du toluène, de l'heptanol et du 2-propanol**

La pression de vapeur saturante d'un composé décrit sa volatilité. Ainsi, plus la pression de vapeur saturante est élevée, plus le composé est volatil. Dans l'ordre décroissant de volatilité, on obtient : le 2-propanol, le toluène, l'heptanol (très peu volatil mais suffisamment pour être considéré comme un COV).

La figure 33 décrit la réponse du capteur COV aux différents composés au cours du temps :



**Figure 33 : Réponses du capteur COV au toluène, l'heptanol et le propanol**

Les réponses obtenues pour le toluène et le 2-propanol sont similaires, mais elles diffèrent radicalement de celle de l'heptanol. Le signal de l'heptanol croît lentement sans jamais se stabiliser. Aucune mesure fiable n'est donc possible pour l'heptanol. Au bout de 30 et 40 minutes, les signaux du toluène et du 2-propanol se stabilisent autour de valeurs correspondant à la concentration de l'effluent.

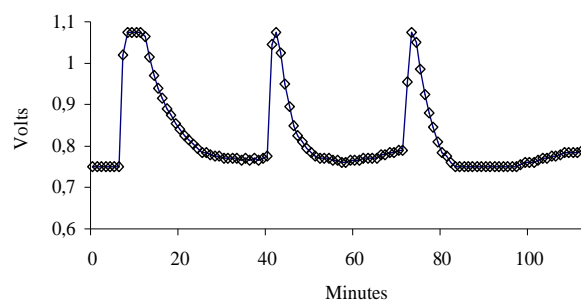
La différence de pression de vapeur saturante entre ces trois composés peut expliquer les différents comportements que nous venons de décrire.

Un composé peu volatil s'adsorbe sur la partie réceptive et les composants du capteur n'apportent pas une énergie suffisante pour permettre sa désorption. Le composé sature donc progressivement la partie sélective.

De plus la figure 33 montre que le capteur présente une réponse identique pour le toluène et le 2-propanol, avec une amplitude légèrement plus importante pour le 2-propanol. En réalité la concentration en 2-propanol est quatre fois supérieure à celle du toluène. Les réponses sont respectivement de 0,79 mA et 0,92 mA pour le toluène et le 2-propanol. Le capteur est donc moins sensible aux alcools qu'aux aromatiques.

### **1.1.2: Sélectivité du capteur CO<sub>2</sub>**

Trois injections liquides de 1 $\mu$ L d'acétone sont effectuées. Ce volume permet la saturation du système en acétone. La figure 34 présente la réponse du signal en fonction du temps.



**Figure 34 : Interférences de l'acétone sur la réponse du TGS 4161**

Le capteur détecte la présence d'acétone dans le flux. Il réagit donc à la fonction carbonyle de ce composé. Ce résultat est inattendu et pose un problème dans la fiabilité des réponses transmises par le capteur.

### **1.1.3: Conclusion**

Au vu de ces résultats préliminaires, le capteur COV ne peut donc pas mesurer l'ensemble des COV, les composés dont la pression de vapeur saturante est trop faible ayant tendance à faire dériver le signal. La sélectivité et la sensibilité sont donc différentes selon la nature chimique du COV en présence du capteur. Il est possible de considérer le capteur COV comme sélectif au toluène et aux COV dont la pression de vapeur saturante est supérieure à 3000 Pa.

Par ailleurs, le capteur CO<sub>2</sub> possède une sélectivité qui n'est pas exclusivement spécifique au CO<sub>2</sub> car il est sensible aux fonctions carbonyles de composés. Par ailleurs la forte concentration injectée en acétone ( $\approx 3,9 \text{ mg.L}^{-1}$ ) montre que la sensibilité du capteur à ce composé est faible pour des concentrations atmosphériques de l'ordre du nanogramme par litre. Mais, les concentrations de l'ordre du milligramme par litre peuvent perturber la détection du CO<sub>2</sub>. Le capteur CO<sub>2</sub> n'est dans ce cas plus sélectif.

## **1.2 : Stabilité**

La stabilité d'un capteur traduit sa capacité à fournir un signal stable malgré l'influence de la température, de la pression et de l'humidité sur les composantes physiques du capteur. La stabilité est évaluée de deux façons différentes. Il est nécessaire d'une part de contrôler si les signaux transmis par les capteurs n'évoluent pas durant les périodes d'expérimentation (stabilité de la ligne de base), et d'autre part de mesurer le temps de réponse et de mise en place de l'équilibre thermodynamique lors de la détection d'un composé.

### **1.2.1: Stabilité de la ligne de base**

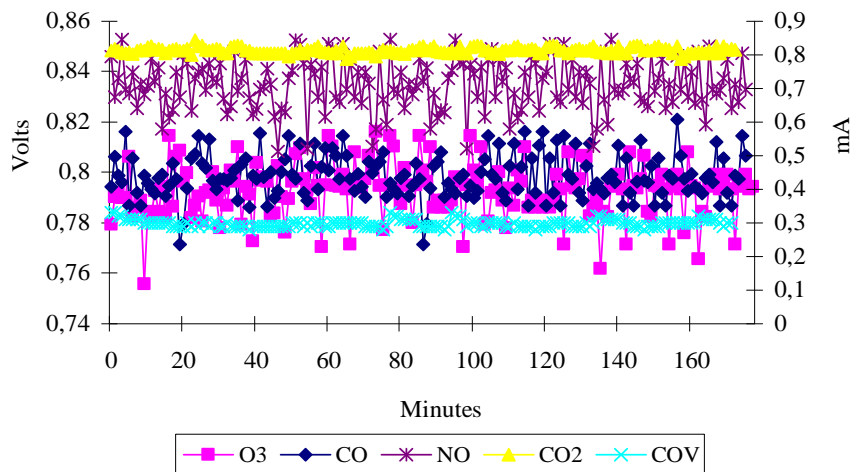
Les capteurs utilisés dans l'étude sont associés à des cartes d'alimentation et de transmission de signaux. Ces signaux peuvent être une intensité ou une tension directement reliées à la variation de la résistivité des parties réceptives et transductrices des capteurs. La ligne de base correspond à la valeur minimale de chaque capteur en l'absence de toutes substances étrangères pouvant aboutir à la modification des composants réceptifs du capteur.



Les différents capteurs sont placés dans la cellule atmosphérique balayée par un flux de  $1 \text{ L.min}^{-1}$  de gaz propre provenant de la cuve de mélange. La température et la pression sont considérées comme constantes et sont respectivement de  $24,5 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et 1 Atm.

L'humidité relative est le seul paramètre qui varie au cours des expérimentations de 10 et 70% et correspond à des conditions extrêmes utilisées pour la suite de l'étude du système DPA.

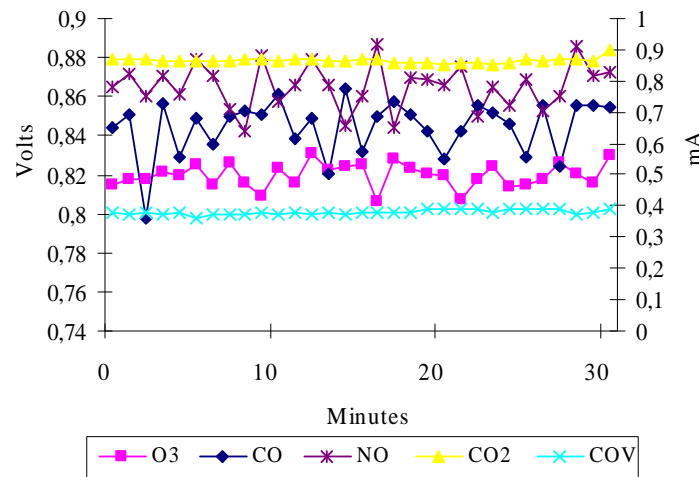
La première étude de stabilité s'effectue à 10% d'humidité sur une durée de 180 minutes.



**Figure 35 : Stabilité des capteurs avec HR = 10%**

La figure 35 montre que, dans les conditions étudiées, les capteurs sont stables sur une période d'au moins 180 minutes. Les capteurs COV et CO<sub>2</sub> délivrent des signaux plus stables que les capteurs NO, CO et O<sub>3</sub>. Les valeurs moyennes de la ligne de base de chaque capteur sont données dans le tableau 25.

De la même manière, une étude de stabilité est réalisée à 70% d'humidité relative sur une période de 30 minutes. Cette durée est suffisante car le système reste stable même pour une durée supérieure.



**Figure 36 : Stabilité des capteurs avec HR = 70%**

La figure 36 permet d'effectuer le même constat que précédemment. L'ensemble des capteurs présente des lignes de base que l'on peut considérer comme stables. Le tableau 25 reprend les données des figures 35 et 36 ainsi que leur écart type et l'écart induit par une augmentation d'humidité relative.

Capteurs	humidité relative 10 %		Humidité relative 70%		Modifications de la ligne de base (%)
	Valeur moyenne de la ligne de base	Écart type	Valeur moyenne de la ligne de base	Écart type	
O <sub>3</sub>	0,792 volts	0,010 volts	0,819 volts	0,006 volts	3,3
CO	0,798 volts	0,008 volts	0,844 volts	0,014 volts	5,6
NO	0,834 volts	0,009 volts	0,865 volts	0,011 volts	3,6
CO <sub>2</sub>	0,812 volts	0,008 volts	0,864 volts	0,006 volts	7,4
COV	0,298 mA	0,009 mA	0,379 mA	0,008 mA	23,9

**Tableau 25 : Valeurs moyennes de ligne de base et écarts types**

Dans chacun des cas, les variations de la ligne de base, pour une humidité donnée, sont faibles et l'on peut considérer que les capteurs sont stables pendant la période étudiée.

Par ailleurs, la valeur moyenne des lignes de base augmente avec l'humidité relative. La présence d'humidité provoque la modification des composants du capteur, en particulier la température interne de la partie sélective.

Cette augmentation n'est pas significative dans le cas des capteurs  $O_3$ ,  $CO$ ,  $NO$  et  $CO_2$ . Ces capteurs peuvent être considérés comme stable sur une période expérimentale de 30 minutes et quelles que soient les conditions expérimentales d'humidité.

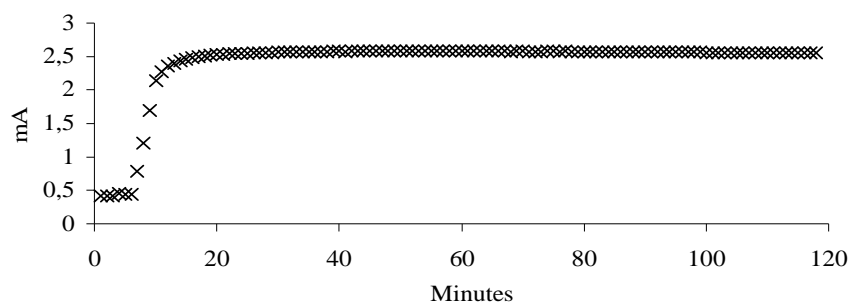
Par contre dans le cas du capteur COV, une évolution de 23,9 % est enregistrée sur la valeur de la ligne de base. L'humidité relative a donc une influence sur la réponse du capteur. Ainsi pour chaque expérimentation dans des conditions d'humidité relative différentes, il est nécessaire de connaître la ligne de base de ce capteur.

### **1.2.2: Le temps de réponse du capteur COV en présence d'un composé : le toluène**

Le temps de réponse d'un capteur lors de la détection d'un composé décrit la durée de mise en place des équilibres thermodynamiques des parties réceptives pour que le signal transmis soit stable en présence d'une masse d'air inchangée.

Le toluène est le composé qui est utilisé pour l'étude du système DPA. Il est donc nécessaire d'évaluer le temps de réponse du capteur COV vis à vis de ce composé. Le capteur délivre, suite à une période d'équilibre thermodynamique, un signal proportionnel à la concentration en toluène dans l'effluent gazeux.

La figure suivante montre le temps de réponse du capteur COV.



Concentration en toluène	HR	Température	Débit	Constante de temps
43,35 $\mu\text{g.L}^{-1}$	10 %	24,5 °C	1L.min <sup>-1</sup>	3,5 minutes

**Figure 37 : Stabilisation du capteur COV en présence de toluène**

En assimilant la réponse du capteur COV à un système du 1<sup>er</sup> ordre, cette dernière est stable au bout de 20 minutes. Le signal reste constant tant que le capteur est soumis à la même concentration en toluène.

### **1.2.3: Remarque sur la durée de vie des capteurs**

Les différents documents commerciaux accompagnant les capteurs indiquent que ces derniers ont une durée de vie allant de 1 à 2 ans. Au cours des expérimentations, les parties réceptives sont le siège de phénomènes d'adsorption et de désorption des composés détectés. La partie réceptive voit donc ses propriétés sélectives se détériorer et des phénomènes de saturation apparaissent. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces phénomènes et d'évaluer l'évolution du signal des capteurs au cours du temps dans des conditions d'utilisations identiques. Quand le signal n'est plus suffisamment stable pour permettre une mesure fiable de la concentration du composé, il est nécessaire de renouveler le capteur.

La durée de vie peut être évaluée par la qualité de la répétabilité décrite ci-dessous

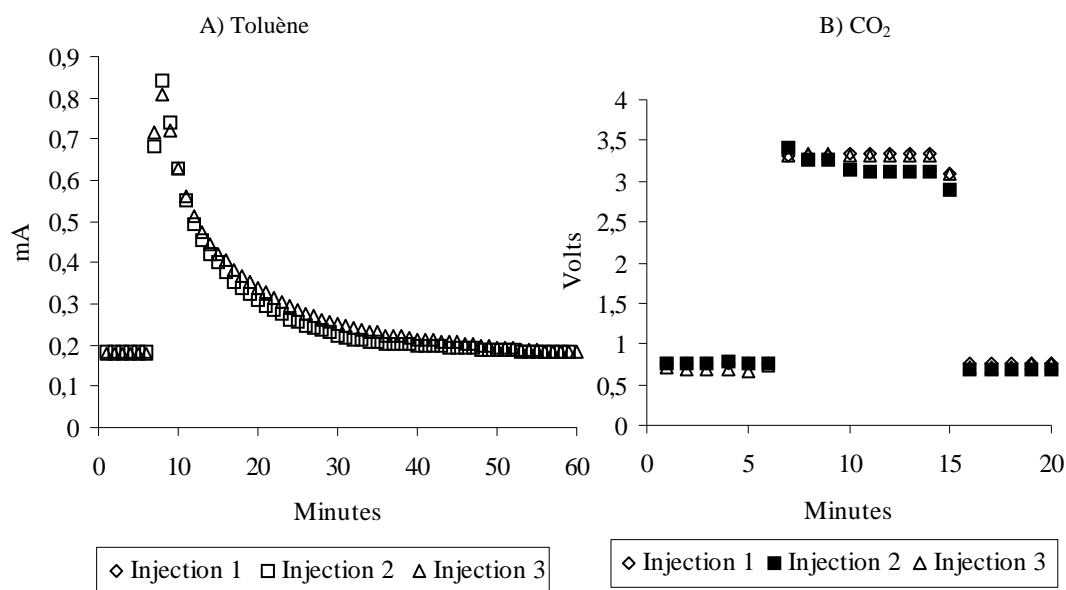
## **1.3 : Répétabilité**

La répétabilité décrit la capacité que possède un capteur à délivrer un même signal de base après différentes expositions successives au composé auquel il est sensible, dans des conditions identiques (température, humidité relative).

### **1.3.1: Répétabilité des capteurs COV et CO<sub>2</sub>**

A titre d'exemple de répétabilité, celles des capteurs COV et CO<sub>2</sub> sont étudiées dans ce paragraphe. Le système expérimental est le suivant : une ampoule en Pyrex de 10 litres de volume et la cellule atmosphérique sont placées en série et balayées par un flux d'air comprimé, prétraité par des cartouches de disséquant et de charbon actif (le gaz n'interfère pas avec les expérimentations menées), à 1 L.min<sup>-1</sup> à une température de 23 °C et une humidité relative de 13 %. Des injections identiques de toluène et CO<sub>2</sub> sont réalisés dans l'ampoule.

Les figures 38 A) et B) présentent l'évaluation de la répétabilité des capteurs COV et CO<sub>2</sub>.



**Figure 38 : A) et B) : Répétabilité des capteur COV et CO<sub>2</sub>**

Sur la figure 38 A, la même injection de toluène ( $V = 1\mu\text{L}$ ) a été réalisée trois fois. Sur la figure 38 B, on a représenté les résultats obtenus pour des injections équivalentes ( $V = 50\text{ ml}$ ) de CO<sub>2</sub> (bouteille air liquide 100 ppm).

Le capteur COV a une excellente répétabilité, les réponses des trois injections présentent la même allure. L'écart type moyen de la valeur maximum de détection est de 0,06 mA. Il faut ensuite 50 minutes pour que le capteur revienne à sa ligne de base. Cette durée est liée à l'injection liquide. Le toluène se vaporise dans l'effluent progressivement d'où un signal qui « traîne ».

Le capteur CO<sub>2</sub> répond très rapidement au volume injecté, les 3 injections ont un écart type de 0,04 mA (erreur de 1% sur la mesure). Cette réponse est liée à la diffusion du gaz qui est plus rapide que dans le cas d'une injection liquide. Le signal revient à sa ligne de base dans un temps de l'ordre de 10 minutes.

### **1.2.2: Conclusion**

Les capteurs COV et CO<sub>2</sub> offrent une bonne répétabilité et montrent que sur de courtes périodes de temps les composants sélectifs et réceptifs répondent. Les capteurs ne vont donc pas avoir une dérive de leur signal au cours des expérimentations futures. Cette dérive serait décrite par une réponse qui n'est plus proportionnelle à la concentration du gaz détecté. Il est donc possible, sur un temps très court de détecter les variations de concentrations des composés contenus dans l'effluent.

## 1.4 : Étalonnages

L'étalonnage des capteurs permet l'évaluation quantitative de la concentration d'un composé à partir de la mesure du signal. Selon le capteur et les fonctionnalités des cartes électroniques associées, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage :

- le capteur COV a été couplé à une carte d'alimentation et de transmission de signal développée dans le cadre de l'étude DPA par le GRECA et Tera-Environnement. La carte n'offre aucune fonctionnalité de traitement et calibration du signal. Il doit donc être étalonné.

- le capteur Figaro CO<sub>2</sub> et l'ensemble des capteurs Sensoric sont fournis avec des cartes permettant l'alimentation. L'étalonnage interne est une fonctionnalité supplémentaire de ces cartes. La méthode de détermination de la concentration en CO<sub>2</sub> est présentée ici à titre d'exemple pour montrer les avantages et inconvénients d'un tel système.

Dans un premier paragraphe, l'étalonnage du capteur COV pour le toluène est présenté, puis un second paragraphe décrit de manière générale le calcul de concentration du CO<sub>2</sub> à partir du signal transmis par le capteur CO<sub>2</sub>.

### 1.4.1: Étalonnage du capteur COV

Dans le cadre de l'application DPA, l'étalonnage du capteur COV est effectué avec des atmosphères gazeuses contenant différentes concentrations en toluène (tableau 26).

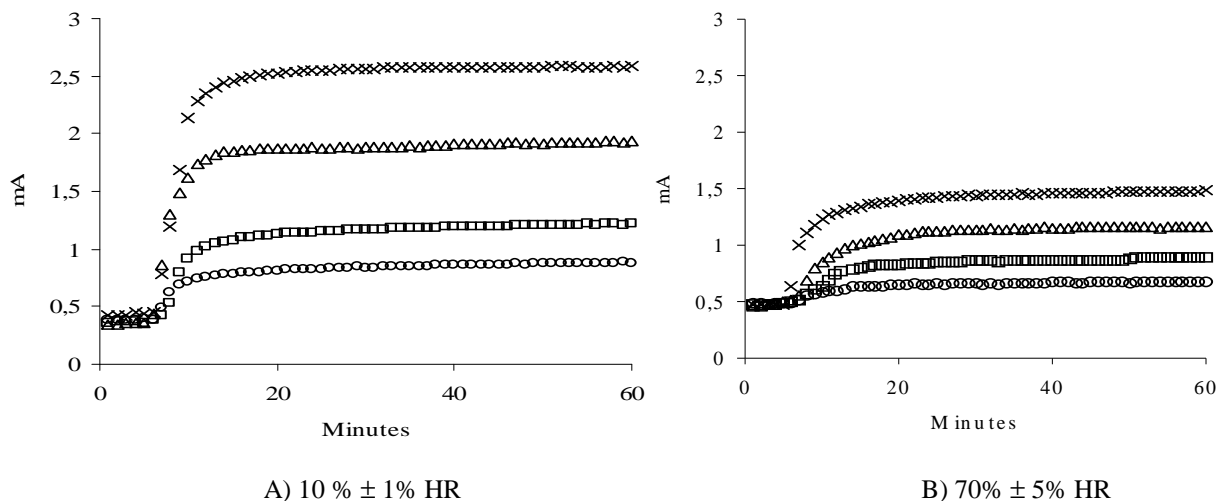
Composés	Concentration µg.L <sup>-1</sup>
Toluène (Sigma – Aldrich)	7,225
	14,45
	28,9
	42,35

**Tableau 26 : Concentrations en toluène**

Le capteur, placé dans la cellule atmosphérique balayée par l'effluent à un débit de 1 L.min<sup>-1</sup>, transmet un signal dépendant de la concentration.

L'humidité relative est un paramètre influençant la réponse du capteur. Il est donc nécessaire d'effectuer différents étalonnages selon les conditions expérimentales.

Les figures 39 A) et B) montrent l'évolution de la réponse du capteur à différentes concentrations de toluène pour 10 % et 70 % d'humidité relative. A chaque expérience, la ligne de base est déterminée :



Concentration en toluène	HR	Température	Débit
O : 7,225 $\mu\text{g.L}^{-1}$ □ : 14,45 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Δ : 28,90 $\mu\text{g.L}^{-1}$ × : 43,35 $\mu\text{g.L}^{-1}$	10% et 70%	24 °C	1L.min <sup>-1</sup>

**Figure 39: Réponses du capteur COV à 10% et 70% d'humidité relative**

La figure 39 montre que la valeur moyenne de la ligne de base du capteur à 10% HR est de  $0,364 \pm 0,03$  mA et celle à 70 % est de  $0,478 \text{ mA} \pm 0,01$  mA. Il est possible de noter un décalage par rapport aux lignes de bases du tableau 27. Ce décalage est lié à l'utilisation répétée des capteurs et au vieillissement de leur composant.

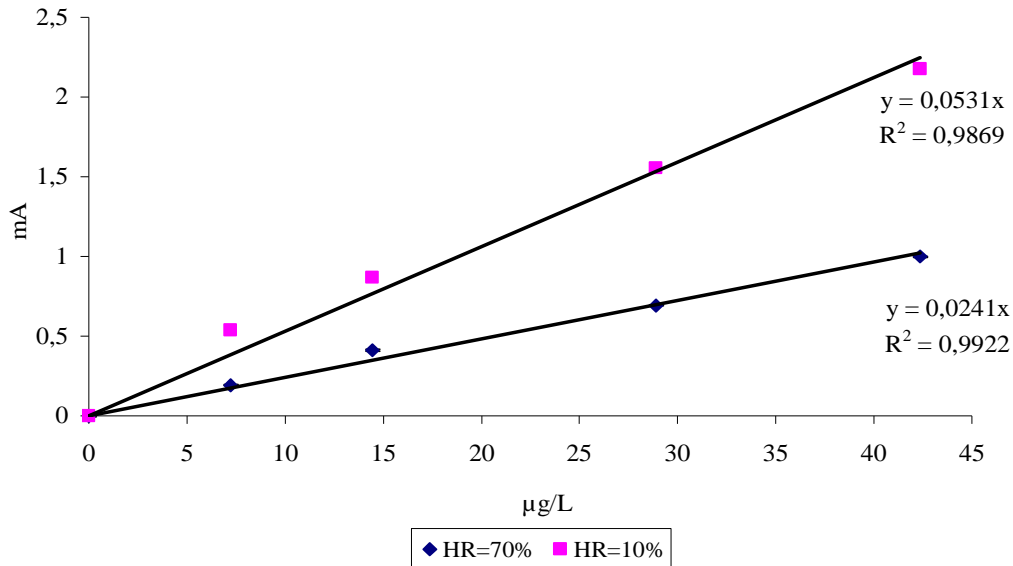
De plus, le capteur répond, dans chacun des cas, proportionnellement avec la concentration en toluène présente dans la phase gaz.

La valeur de la ligne de base augmente et l'amplitude du signal diminue avec l'augmentation de l'humidité relative. Cela confirme l'hypothèse de l'influence de l'eau sur le capteur et sa capacité à modifier la réponse de ce dernier. Pour cette raison, il est nécessaire d'établir des droites d'étalonnage du capteur COV pour les deux teneurs en HR.

Pour construire les droites d'étalonnage du capteur COV et déterminer des concentrations, il faut soustraire la valeur de ligne de base à celle du signal. Cela permet de calculer l'amplitude nette du

signal correspondant aux différentes concentrations en toluène. Nous noterons cette amplitude nette «  $A_{\text{net}}$  » (en mA).

Sur la figure 40 sont reportées les droites d'étalonnage du capteur COV pour deux conditions différentes d'humidité.



**Figure 40 : Droites d'étalonnage pour le toluène à 10 % et 70 % d'humidité relative**

Le rôle de l'humidité se visualise de manière plus significative avec ces étalonnages. On constate une diminution du coefficient directeur avec l'augmentation de l'humidité relative.

Les droites d'étalonnages nous permettent d'obtenir les équations suivantes pour chacune des conditions d'humidité (tableau 27).

Humidité relative	Equations de droites
10%	$[\text{Toluène}](\mu\text{g.L}^{-1}) = 18,83.A_{\text{net}} \text{ (mA)}$
70%	$[\text{Toluène}](\mu\text{g.L}^{-1}) = 41,49.A_{\text{net}} \text{ (mA)}$

**Tableau 27 : Calcul des concentrations en toluène selon l'humidité relative**

Ces deux relations permettent ainsi le calcul direct des concentrations en toluène présentes dans l'atmosphère étudiée à partir du signal transmis par le capteur COV.



### **1.4.2: Calcul des concentrations dans le cas du capteur/carte CO<sub>2</sub>**

Le capteur CO<sub>2</sub> est fourni avec sa carte d'alimentation, de traitement du signal et d'étalonnage interne. La gamme de mesure du capteur va de 400 à 5000 ppm, et la carte transmet un signal allant de 0,4 à 5 Volts. Il faut noter que la concentration naturelle en CO<sub>2</sub> dans l'air est de 376 ppm en moyenne. La valeur minimale délivrée par le capteur est ainsi de 400 ppm. En présence de CO<sub>2</sub>, la partie réceptive du capteur est le siège de réactions de réduction de CO<sub>2</sub>, ce qui induit des modifications de sa résistivité, donc des variations de tension mesurée par le capteur. Ces variations sont directement proportionnelles à la concentration en CO<sub>2</sub> et en espèces détectés.

Pour pouvoir convertir le signal en une concentration, il suffit d'appliquer la relation suivante :

$$[\text{concentration CO}_2](\text{en ppm}) = \text{Amplitude (Volts)} \cdot 1000$$

#### **Relation 18 : Concentration en CO<sub>2</sub> en fonction l'amplitude**

##### ***-Remarque***

Les capteurs Sensoric sont associés à une carte électronique qui a les mêmes fonctionnalités d'étalonnage que celle du capteur CO<sub>2</sub> Figaro. Comme nous l'avons vu précédemment, cette association présente l'avantage de fournir un capteur pré-étalonné et utilisable directement dans un système. Par ailleurs, l'étude des caractéristiques a montré que les réponses des capteurs évoluent au cours du temps selon les utilisations et les applications. Aussi les cartes électroniques ne prennent pas en compte les éventuelles pertes de sélectivité et sensibilité du capteur. Il est difficile de détecter si un capteur est défectueux et ne peut plus assurer de mesures. En effet la ligne de base reste une valeur prédéterminée, par exemple 0,4 volts délivrés par le capteur CO<sub>2</sub> ne correspondent pas à une concentration réelle de 376 ppm.

De plus en cas d'éléments défectueux, il est nécessaire de renouveler l'ensemble (capteur et carte) car chaque carte est calibrée pour un capteur donné. L'ensemble reste très coûteux au vu des prix des capteurs seuls.

Cette association présente donc des inconvénients majeurs dans le cadre de la conception de l'outil « DPA ».

## 1.5 : Conclusion

Si aujourd'hui les capteurs font partie des technologies innovantes et performantes dans un certain nombre d'applications, les capteurs commercialisés correspondant au cahier des charges du système « DPA » sont peu nombreux et présentent certains inconvénients. Une étude préliminaire montre en effet que les caractéristiques principales et les paramètres influençant la détection doivent être évalués.

L'étude menée reste incomplète et aurait mérité d'être complétée par l'étude de l'influence de la température, de la réactivité des capteurs avec un flux multi-polluants et l'étude du vieillissement des capteurs sous différentes conditions. De même, les capteurs (et carte électronique associée) NO<sub>2</sub> de Sensoric n'ont jamais fonctionné correctement. Dans le cadre de l'étude, il a donc été impossible d'évaluer le fonctionnement de ce capteur.

Pour la suite de l'étude DPA et en particulier la photocatalyse du toluène, les capteurs offrent, malgré certains défauts, de nombreuses possibilités.

Le capteur COV est utilisé pour mesurer l'évolution des concentrations en toluène et le capteur CO<sub>2</sub> peut apporter des informations sur la formation de dioxyde de carbone lors de la photocatalyse.

Les capteurs Sensoric semblent inadaptés dans la photocatalyse du toluène et dans cette première étude du système DPA. Tout d'abord les concentrations en toluène sont trop importantes en comparaison des concentrations en NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub> présentes dans l'atmosphère. Il est donc impossible de détecter une quelconque variation de ces composés dans la gamme de mesure proposée par les capteurs. Aucune mesure avec le capteur NO<sub>2</sub> n'a été validée, il est donc impossible d'avoir un bilan NO<sub>x</sub>.

## 2 : Etude de la stabilité de l'ensemble du système DPA

Avant l'étude de la photocatalyse du toluène, il est nécessaire de contrôler la stabilité du système et d'évaluer l'homogénéité des concentrations de l'effluent au sein du système.

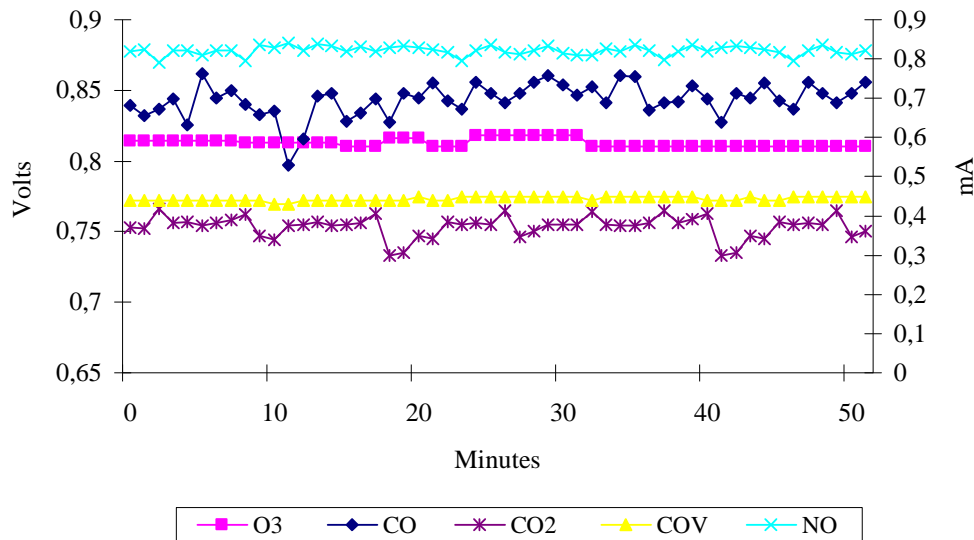
### 2.1: Contrôle de la stabilité de l'ensemble du système

La première étape est de contrôler la stabilité du système pour différentes conditions expérimentales et de déterminer si les différents composants du système « DPA » sont susceptibles de modifier la

composition de l'effluent. Le suivi des caractéristiques de l'effluent est effectué par la cellule atmosphérique équipée des capteurs et placée en aval du photoréacteur.

### **2.1.1: Stabilité du système DPA avec média $\text{TiO}_2$ et 70% d'humidité relative**

Dans un premier temps, les capteurs mesurent la stabilité d'un flux d'air exempt de polluants à 70% d'humidité relative traversant le système en présence du support de photocatalyse.

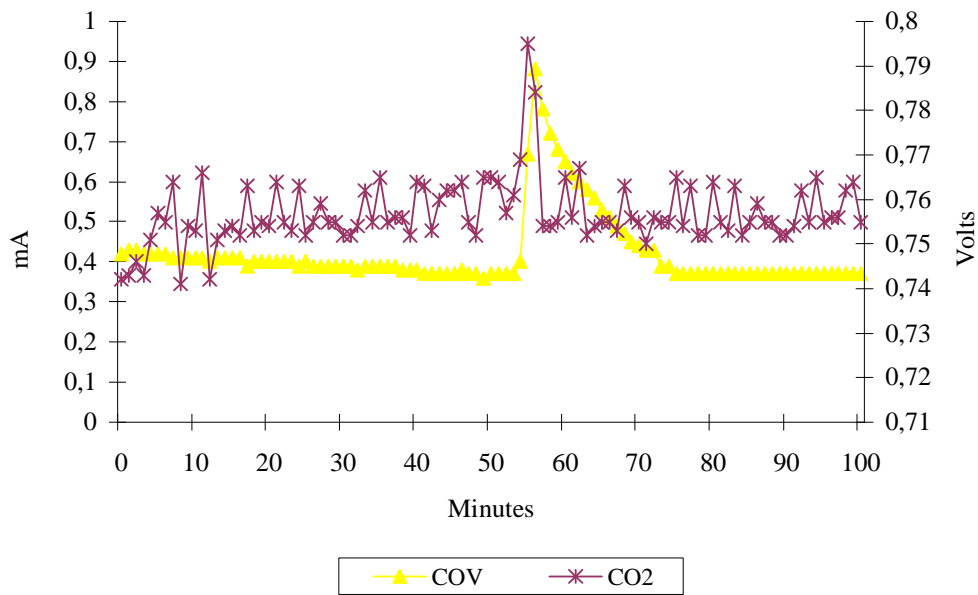


**Figure 41 : Stabilité système avec support  $\text{TiO}_2$**

La figure 41 montre que le système est stable, le support de  $\text{TiO}_2$  est suffisamment poreux pour ne pas générer de perte de charge et perturber ainsi la mesure des capteurs.

### **2.1.2: Stabilité du système avec média $\text{TiO}_2$ , 75 % d'humidité relative et irradiation UV**

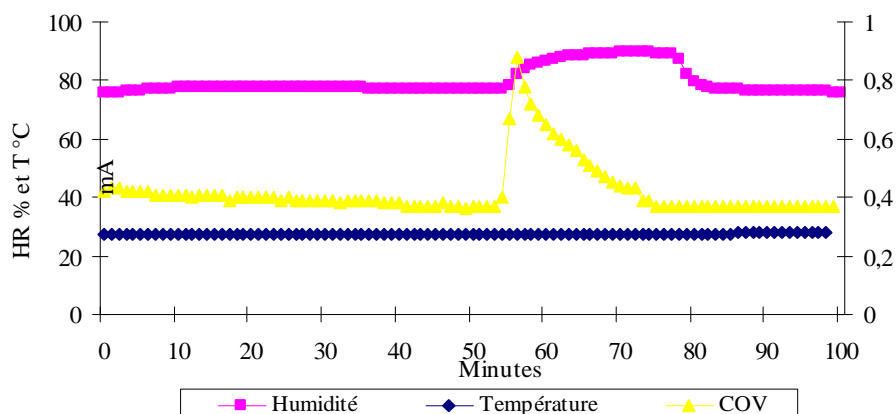
La même expérience que précédemment est réalisée mais l'irradiation UV débute à partir de 50 minutes. La figure 42 montre les réponses des capteurs COV et  $\text{CO}_2$ , les autres capteurs ont été stables pendant toute la durée de l'expérience.



**Figure 42 : Phénomènes de désorption**

Peu après, la mise en marche de la source UV, l'irradiation provoque une augmentation rapide du signal du capteur COV, alors que les autres capteurs n'enregistrent aucune variation significative. La source UV génère une modification du signal du capteur COV. Le signal du capteur COV revient alors à son niveau initial, même si l'irradiation est maintenue.

La figure 43 présente l'évolution, dans la cellule atmosphérique en aval du réacteur, de la température, de l'humidité et du signal transmis par le capteur COV.



**Figure 43 : Evolution de l'eau contenu dans le support**

A partir du moment où a lieu l'irradiation il y a augmentation de l'humidité relative puis un retour au bout de 25 minutes à sa valeur initiale soit 75%. La température reste constante tout au long de l'expérience, l'augmentation de l'humidité n'est donc pas un artefact dû à une élévation de la température.

Le support adsorbe donc une quantité d'eau tout au long de la phase sans irradiation. L'irradiation du support conduit le support photocatalytique à avoir une température de surface (non mesurable par la sonde hygrométrique) permettant la désorption de l'eau ou de composés adsorbés et liés à la dégradation du toluène. Pendant cette période, l'humidité relative passe de 75% à 90% (soit une augmentation de +15%). L'amplitude du signal COV est de 0,52 mA. Précédemment nous avons vu qu'une humidité relative de 70 % ( soit une augmentation de + 60% par rapport à 10 % de HR) modifie la ligne de base du capteur par une élévation de cette dernière de 0,11 mA.

Le capteur COV, dans la situation présente, ne transmet donc pas un signal lié à l'augmentation d'humidité relative mais bien relatif à des COV émis lors de la mise en marche des UV. Le support n'a subi ici aucun conditionnement préalable, donc il est donc probable que des COV soient adsorbés à sa surface au cours de son séjour dans le laboratoire ou proviennent de la dégradation du toluène adsorbée sur le support lors de l'expérimentation. Cette deuxième hypothèse semble la plus réaliste.

En 2000, Benoit-Marquié<sup>121</sup> apporte une réponse à ce phénomène, au cours de son étude du comportement des équilibres solide-gaz lors de la photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$  de COV. Ces travaux montrent que les pics apparaissant en début d'irradiation correspondent à la désorption de composés adsorbés préalablement sur le média  $\text{TiO}_2$ . Ce processus est décrit comme une « photodésorption ».

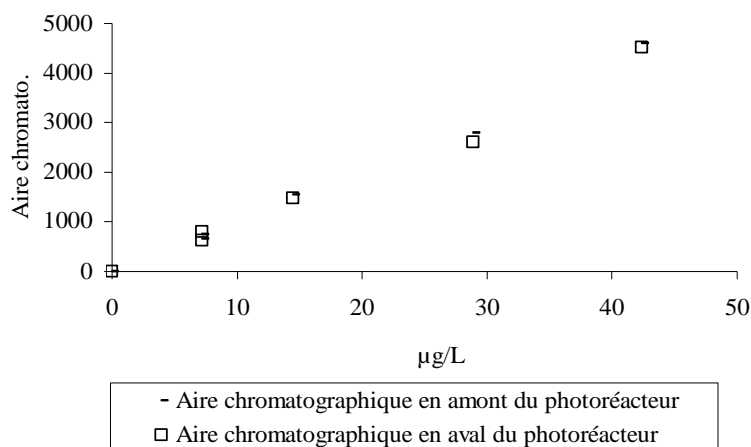
### **2.1.3: Stabilité du système DPA en présence de différentes concentrations de toluène.**

#### ***-Contrôle de l'homogénéité d'un effluent gazeux chargé en toluène.***

Pour considérer que l'effluent préparé a une concentration en toluène homogène dans l'ensemble du système DPA, il faut que la concentration du composé dans le flux gazeux soit identique en sortie de cuve de mélange, en amont et en aval de notre réacteur.

Après une heure de fonctionnement, un prélèvement direct, par le biais d'une boucle d'injection, en amont et aval est réalisé et l'effluent gazeux est analysé par GC/FID pour contrôler la stabilité et l'homogénéité de l'effluent au sein du système.

La figure 44 présente les variations de l'aire chromatographique des pics obtenus en fonction de la concentration en toluène pour des conditions analytiques identiques :



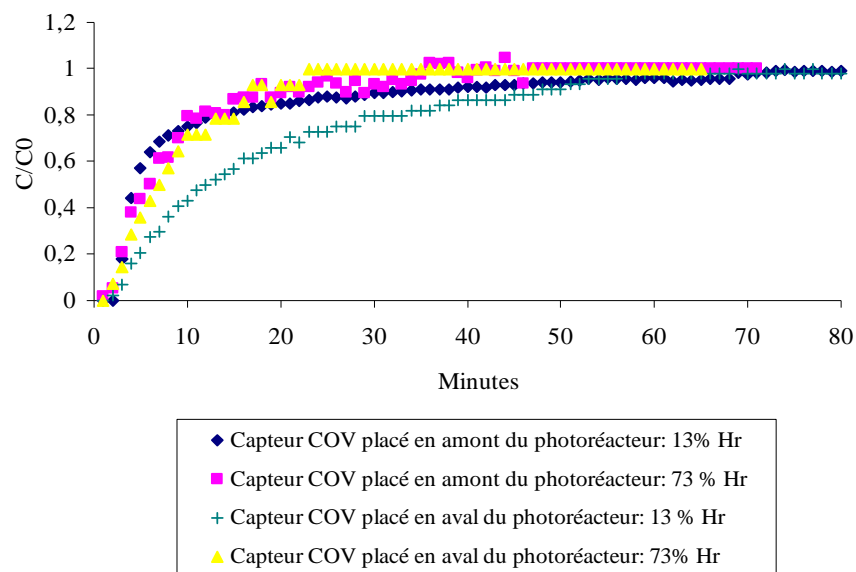
Concentration en toluène	HR	Température	Débit
De 7,22 µg.L <sup>-1</sup> à 43,35 µg.L <sup>-1</sup>	10%	26 °C	1L.min <sup>-1</sup>

**Figure 44 : Concentrations mesurées en amont et en aval du photoréacteur**

Les analyses réalisées sur les prélèvements gazeux en aval et en amont de photoréacteur présentent des aires chromatographiques très proches pour chaque concentration. L'écart type moyen entre les aires chromatographique pour une concentration donnée est de  $\pm 58$ . Il est possible de considérer qu'il n'y a pas de perte en toluène entre l'entrée et la sortie du système et donc que ce dernier peut être considéré comme homogène et stable au bout d'une heure de fonctionnement. Si l'on ne constate aucun phénomène d'adsorption à partir d'une heure, que ce passe-t-il lors de la mise en route du système ?

#### **-Phénomènes d'adsorption**

Pour évaluer la mise en place de l'équilibre solide/gaz entre le média photocatalytique et l'effluent chargé en toluène, un suivi de l'évolution d'une concentration de toluène ( $7,225 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) en amont et en aval du photoréacteur, lors de la mise en route du système, est réalisé. Le flux du système est de  $1\text{L.min}^{-1}$ , l'humidité relative est successivement de 13% et  $73\% \pm 1\%$  et la température est de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Pour permettre une analyse comparative des phases d'équilibre du système entre l'entrée et la sortie, le rapport  $C/C_0$  a été porté en fonction du temps.  $C$  et  $C_0$  sont respectivement la concentration au cours du temps et la concentration initiale de l'effluent en toluène.



**Figure 45 : Stabilisation solide/gaz entre photocatalyseur et effluent**

En entrée, le système est stable au bout de 40 et 30 minutes pour respectivement 13 % et 73 % Hr.

En sortie, le système peut être considéré comme homogène au bout de 60 et 20 minutes.

La figure 45 montre que le support de photocatalyse et la phase gaz de l'effluent contenant le toluène atteignent un régime stationnaire au bout d'une heure.

La quantité de toluène adsorbée ( $\mu\text{g}_{\text{toluène}}$ ) par  $\mu\text{g}$  de  $\text{TiO}_2$  ( $\mu\text{g}_{\text{TiO}_2}$ ) au cours de cette période est respectivement de  $2,3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}_{\text{toluène}} \cdot \mu\text{g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$  pour 13% d'humidité relative et  $0,8 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}_{\text{toluène}} \cdot \mu\text{g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$  pour 73% d'humidité relative.

On constate donc, que la mise en place d'équilibres solide/gaz entre le média  $\text{TiO}_2$  et l'effluent, ainsi que la quantité de toluène adsorbé par le média, dépendent de la teneur en humidité relative.

Regardons plus précisément les deux conditions :

#### **-13% d'humidité relative:**

La réponse du capteur avant le réacteur atteint la valeur de stabilisation plus rapidement que le capteur placé en aval du support photocatalytique. La différence entre les deux réponses décrit donc le phénomène d'adsorption du toluène par le média  $\text{TiO}_2$ . En parallèle de ce phénomène, l'équilibre thermodynamique propre au capteur COV se met en place. Au vu des temps de stabilisation, il est possible de conclure qu'à faible humidité, les équilibres solides/gaz contrôlent la durée de stabilisation du système.

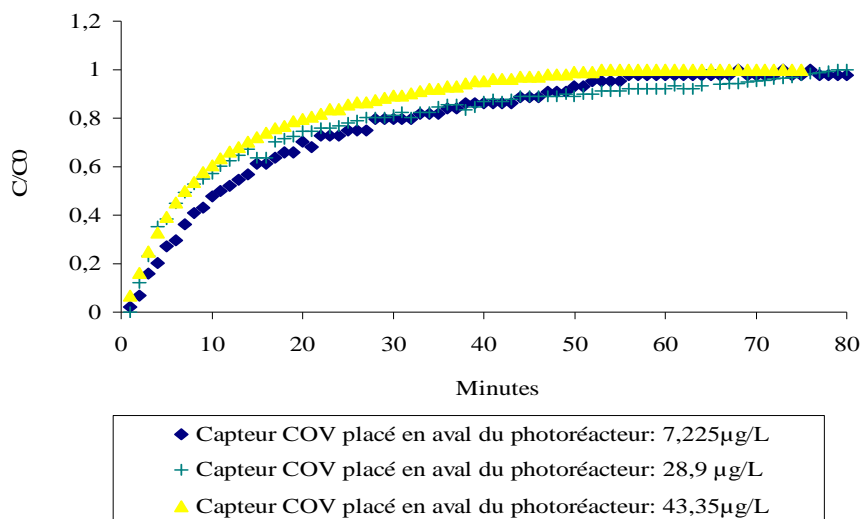
**-73% d'humidité relative:**

Les réponses du capteur COV en amont et aval du photoréacteur peuvent être considérées comme identiques. A fort degré d'humidité, le média est rapidement saturé en eau, le toluène est faiblement adsorbé par le support car sa pression de vapeur saturante est supérieure à celle de l'eau. Il n'y a donc pas d'adsorption du toluène suffisamment importante pour apporter une modification au signal suite à la compétitivité d'adsorption entre l'eau et le toluène. C'est donc la stabilisation thermodynamique du capteur qui détermine la durée de stabilisation du système.

Il est donc désormais intéressant d'étudier les phénomènes d'adsorption du toluène par le média photocatalytique pour de faible teneur en eau et différentes concentrations en toluène.

**-Comparaison des phénomènes d'adsorption pour différentes concentrations en toluène**

Les conditions expérimentales sont les suivantes : un débit de  $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , une humidité relative de 13% et une température de  $23,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les concentrations en toluène sont de 7,22, 28,9 et  $43,35\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en amont du photoréacteur. Les mesures sont effectuées en aval de ce dernier.



**Figure 46 : Équilibre pour 3 concentrations de toluène**

Pour toutes les concentrations en toluène, l'évolution est similaire et l'on obtient une stabilisation du système au bout de 60 minutes (figure 46). On remarque que la pente des trois courbes, en début d'équilibre pour des concentrations en toluène dans la phase gaz de  $28,90$  et  $43,35\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  est plus



importante que pour  $7,22 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Une concentration en toluène supérieure à  $7,22 \mu\text{g.L}^{-1}$  donne lieu à des phénomènes d'adsorption plus importants sur les sites actifs du média photocatalytique.

La mise en place de ces équilibres dépend donc des conditions expérimentales, de la nature du support ou média photocatalytique et de la concentration en toluène de la phase gaz.

## 2.2 : Conclusion

Le système est donc stable dans son ensemble, cellule et photoréacteur, au bout d'une heure. Les capteurs Sensoric ont des gammes de mesures proches des concentrations rencontrées en atmosphère libre. L'application qui viendra par la suite offre peu d'intérêt pour ces derniers car les concentrations des différents polluants n'appartiennent pas à la même gamme de mesure. Ces derniers ont un intérêt dans le système DPA mais pas dans l'étude de la photocatalyse du toluène à ces concentrations.

Le média photocatalytique, au cours de son irradiation, relargue des composés adsorbés au cours de son séjour dans le laboratoire. Le pic détecté par le capteur COV décrit un phénomène de photo-désorption.

Les équilibres thermodynamiques du capteur et d'adsorption du média doivent être atteints pour que le signal des capteurs corresponde bien aux concentrations initialement générées au sein de la cuve. Le degré d'humidité permet une stabilisation plus rapide en limitant l'adsorption du toluène sur le média.

Désormais, il est possible d'aborder l'étude de la photocatalyse du toluène.

## 3 : *La photocatalyse du toluène*

Dans un premier temps, la photocatalyse sous différentes conditions d'humidité et de concentrations en toluène est abordée, puis l'analyse des intermédiaires créés par photodégradation et enfin la modélisation du mécanisme de photocatalyse selon Langmuir –Hinshelwood.

Dans une problématique proche, Raillard<sup>122</sup> étudie, en 2005, les phénomènes d'adsorption de l'eau sur différents supports de photocatalyse et l'influence de l'humidité relative de l'effluent sur la dégradation des polluants à 30°C. Il travaille alors sur des supports de verre enduit de  $\text{TiO}_2$  et un

support en fibre de cellulose proche de celui fourni pour l'étude DPA par Ahlstrom. Avec des conditions expérimentales différentes des nôtres, il a pu constater que :

-sous air sec (3% HR), avec un bas niveau d'humidité, la plupart des sites actifs du photocatalyseur sont inoccupés et la photodégradation des polluants augmente avec la production de radicaux hydroxyles et le taux d'humidité relative.

-sous air humide (30% HR), il y a adsorption compétitive des molécules d'eau et du polluant. La pression de vapeur saturante de l'eau est plus faible que celle d'un COV. Aussi, il y a une saturation des sites et Raillard montre, que selon les conditions expérimentales, il peut se former, à la surface du média de photocatalyse, un film d'eau. Pour être dégradé, le polluant doit être hydrophile pour permettre l'absorption du composé dans le film liquide et sa migration vers les sites actifs du média photocatalytique. Ce phénomène peut donc limiter la photodégradation.

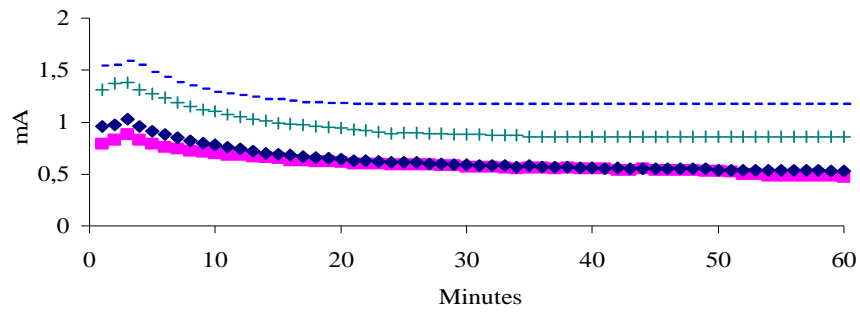
Il faut donc être particulièrement attentif aux conditions expérimentales choisies et en particulier à l'humidité relative dans la phase gaz.

### **3.1 : Etude de la photocatalyse du toluène**

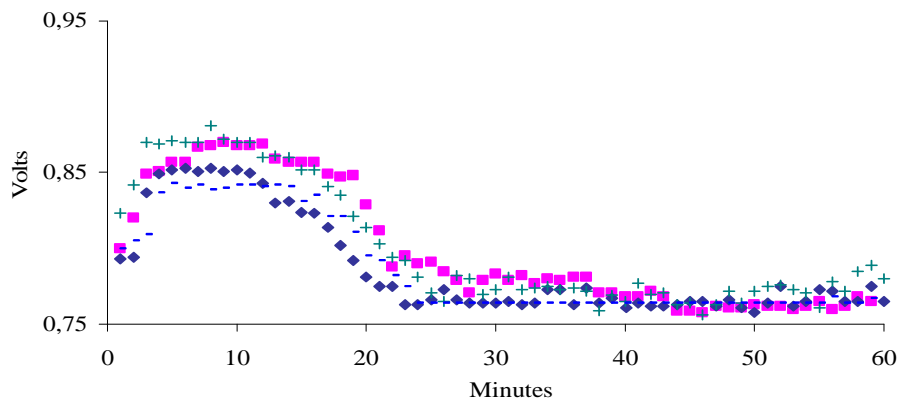
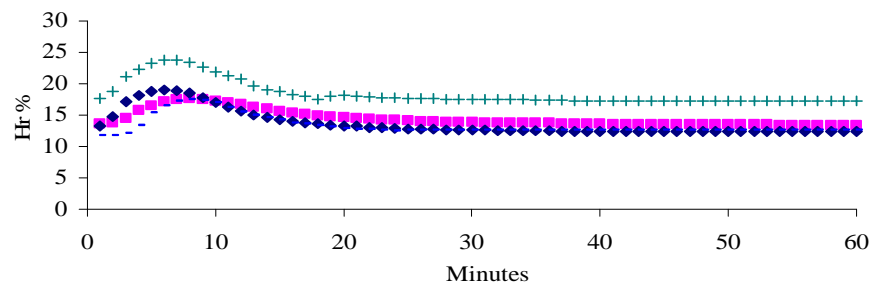
Le débit de l'effluent est de  $1\text{L.min}^{-1}$ , la température est considérée comme constante tout au long des expériences. Le media photocatalytique est renouvelé après chaque photocatalyse. Les concentrations en toluène dans l'effluent sont 7,22, 14,45, 28,90 et  $43,35\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ . La photocatalyse débute après une heure de stabilisation du système. L'évolution et le suivi de la concentration en toluène sont donnés par les capteurs implantés dans la cellule atmosphérique en amont du photoréacteur.

#### **3.1.1: Photocatalyse du toluène à 13% d'humidité relative**

Les figures 47 A), B) et C) décrivent respectivement la disparition du toluène, la formation de  $\text{CO}_2$  et l'évolution de l'humidité relative à partir de la mise en route de l'irradiation UV du média.



A) Dégradation du toluène


 B) Evolution du CO<sub>2</sub>


C) Evolution de l'humidité relative

Concentration en toluène	HR	Température	Débit
■ : 7,225 µg.L <sup>-1</sup> ◆ : 14,45 µg.L <sup>-1</sup> + : 28,90 µg.L <sup>-1</sup> - : 43,35 µg.L <sup>-1</sup>	13%	22 °C	1L.min <sup>-1</sup>

Figure 47 : Photocatalyse pour quatre concentrations en toluène (13% Hr)

Comme le montrent les figures 47 A)B)C), quelles que soient les concentrations en toluène, l'allure des courbes reste identique. Dès le début de l'irradiation, une augmentation de la concentration en COV de la phase gaz est observée (figure 47 A)) ; elle correspond au phénomène de photo-désorption, décrit précédemment, lors de l'irradiation.

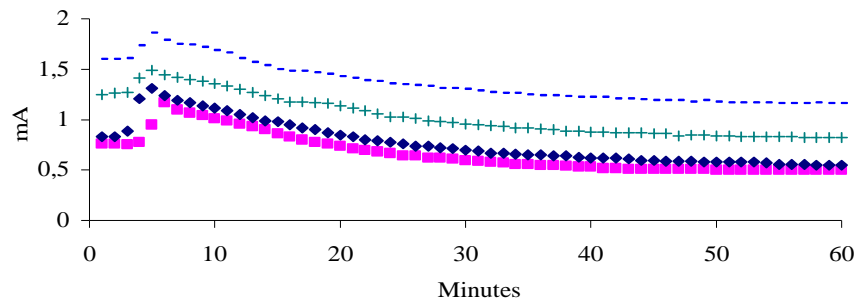
La concentration en COV décroît ensuite jusqu'à atteindre une valeur stable correspondant au régime permanent. Du  $\text{CO}_2$  est rapidement formé (figure 47 B)) indiquant la minéralisation d'une partie des COV émis. A partir de 25 minutes, il n'y a plus de production de  $\text{CO}_2$  suffisamment importante pour être détectée.

Enfin une augmentation de l'humidité relative est enregistrée. Celle-ci s'explique par la désorption du toluène du média photocatalytique et par la minéralisation des COV. Cette augmentation reste cependant très faible.

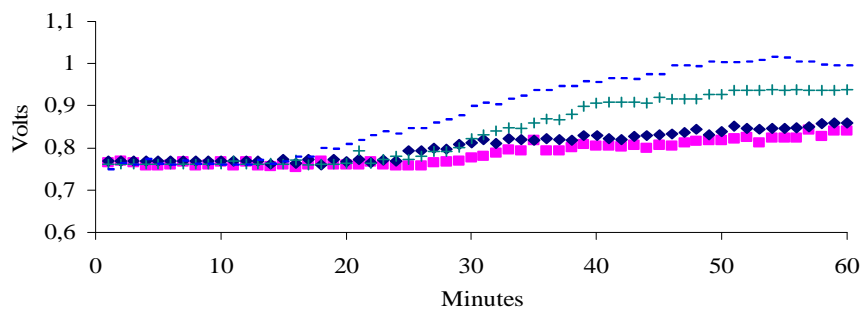
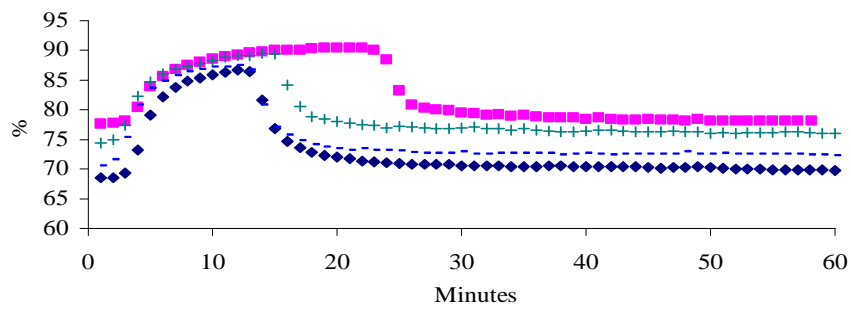
Il est possible de conclure que sous une faible humidité relative, la photocatalyse du toluène produit essentiellement des photoproduits intermédiaires sans que la photodégradation soit complète.

### **3.1.2: Photocatalyse du toluène à 72% d'humidité relative**

Les figures 48 A), B) et C) sont les évolutions de la concentration en COV, en  $\text{CO}_2$  et de l'humidité relative dans la phase gazeuse en aval du photoréacteur au cours d'un processus de la photocatalyse du toluène. Les essais ont été réalisés à température constante.



A) Dégradation du toluène


 B) Evolution du CO<sub>2</sub>


C) Evolution de l'humidité relative

Concentration en toluène	HR	Température	Débit
■ : 7,225 µg.L <sup>-1</sup> ◆ : 14,45 µg.L <sup>-1</sup> + : 28,90 µg.L <sup>-1</sup> - : 43,35 µg.L <sup>-1</sup>	72%	25 °C	1L.min <sup>-1</sup>

Figure 48 : Photocatalyse du toluène à 72% d'humidité relative

La figure 48 A) est similaire à la figure 47 A). Le phénomène de photo-désorption est toujours présent lors de l'irradiation. Le régime permanent est atteint au bout d'un temps plus long que précédemment (15 minutes au lieu de 5 minutes). Ce temps plus long peut être expliqué en partie par les phénomènes d'adsorption et de dissolution du toluène au niveau du média saturé en eau. Ces phénomènes sont analogues à ceux décrits par Raillard<sup>122</sup>.

La figure 48 B) montre qu'il n'y a pas de formation de CO<sub>2</sub> lors de la mise en route de l'irradiation comme cela a été constaté dans la figure 47 B). C'est en moyenne après 15 minutes, que le capteur détecte une production de CO<sub>2</sub>. La formation de CO<sub>2</sub> atteint un régime stable au bout d'une heure. Nous avons donc la minéralisation d'une partie du toluène.

L'évolution de l'humidité relative dans le flux gazeux en aval du photoréacteur irradié est donnée par la figure 48 C). De nouveau, un phénomène de désorption du support est visualisable en début d'expérimentation. Ensuite, l'humidité relative se stabilise à une valeur toujours supérieure à celle en amont du système. L'eau produite correspond à la minéralisation du toluène.

Il est possible de conclure que sous une humidité relative supérieure à 10%, la photocatalyse du toluène produit du CO<sub>2</sub> et de l'eau, mais aussi des intermédiaires.

### **3.1.3: Bilan de la photocatalyse et taux de dégradation**

L'analyse des expérimentations précédentes montre que selon les concentrations en toluène et l'humidité relative, les processus de photodégradation sur le média de photocatalyse en présence de TiO<sub>2</sub> sont différents. Une humidité relative de 13 % ne permet pas l'apparition constante de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Une humidité relative de 72% favorise les dégradations et l'apparition de CO<sub>2</sub>.

De plus, la quantité maximum de toluène dégradée est liée à la surface de TiO<sub>2</sub> activée dans le photoréacteur. La surface de photocatalyseur, et sa quantité de TiO<sub>2</sub> contenue, sont donc des facteurs limitants la photodégradation.

Aussi on peut estimer que la photocatalyse du toluène se déroule de deux manières différentes selon l'humidité et les concentrations initiales dans le flux gazeux, mais elle tend à atteindre des régimes de photocatalyse propre à chaque condition expérimentale. La mise en place de ces régimes passe par des équilibres thermodynamiques entre le média photocatalytique et la concentration en toluène de l'effluent.

A partir de la concentration en toluène dans l'effluent après une heure de photocatalyse, il est possible de calculer le taux de conversion du toluène (relation 13) exprimé en % par rapport à la concentration initiale. Le tableau 28 rassemble l'ensemble des résultats obtenus au cours de l'étude :

A faible humidité relative : 13 % HR

Concentration en toluène $\mu\text{g.L}^{-1}$	Taux de conversion %	Ecart type %
7,22	82	5,3
14,45	60	9,5
28,90	49	7,0
43,35	37	5,6

A forte humidité relative : 72% HR

Concentration en toluène $\mu\text{g.L}^{-1}$	Taux de conversion %	Ecart type %
7,22	90	5,1
14,45	75	2,3
28,90	58	6,8
43,35	39	6,2

**Tableau 28 : Taux de conversion**

Les taux de conversion sont supérieurs de +10% dans des conditions de forte humidité pour les concentrations allant de 7,225 à 28,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . En 2006, Hirose<sup>123</sup> fait un constat similaire au cours de son étude de l'activation photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ . Il constate une différence de 30 % entre les taux de conversion de COV sous atmosphère humide 70% et sous atmosphère sèche :

-dans le cas d'une photocatalyse avec une forte humidité relative : l'activité du support photocatalytique est la même que pour une faible teneur en eau mais il se forme au niveau des sites actifs des anions  $\text{O}_2^-$  et des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  liés à la forte teneur en eau. C'est la présence des  $\text{OH}^\bullet$  qui provoque le plus de dégradation.

-dans le cas d'une photocatalyse avec une atmosphère sèche : seuls des anions  $\text{O}_2^-$  se forment et réagissent.

L'étude DPA se place dans des conditions proches de celles d'Hirose donc cela donne une indication des réactions de dégradation pouvant se dérouler selon les conditions d'humidité relative. Dans les deux conditions d'expérimentations DPA, il y a la présence d' $\text{H}_2\text{O}$ , dans un cas le système est saturé en eau dans l'autre non. Il faut étudier les intermédiaires réactionnels formés pour voir si cette différence d'activation du support se confirme et donne lieu à des processus photocatalytiques différents.

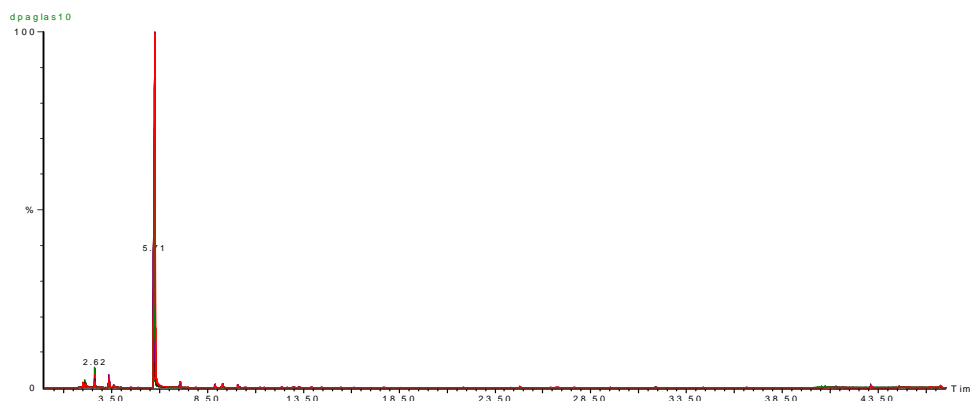
### 3.2 : Etudes et analyses des produits intermédiaires de dégradation

Le toluène est, selon le degré d'humidité, dégradé par photocatalyse. Il n'y a pas de minéralisation complète du composé mais une décomposition en différents intermédiaires réactionnels. Ces intermédiaires nécessitent d'être identifiés pour qu'il soit possible de comparer les processus photocatalytiques du système DPA avec les processus photochimiques se déroulant dans l'atmosphère. Des prélèvements sur cartouche Tenax et DNPH, au cours des différentes expériences, ont été effectués. Les résultats sont présentés ci-dessous. L'analyse reste purement qualitative, les aires chromatographiques donnent seulement des informations sur l'apparition des composés.

#### 3.2.1: Etude qualitative des intermédiaires réactionnels de dégradation

##### Résultats Tenax :

Les figures 49 et 50 suivantes montrent les chromatogrammes résultant de l'analyse de cartouches Tenax en aval du photoréacteur à partir de l'irradiation UV :



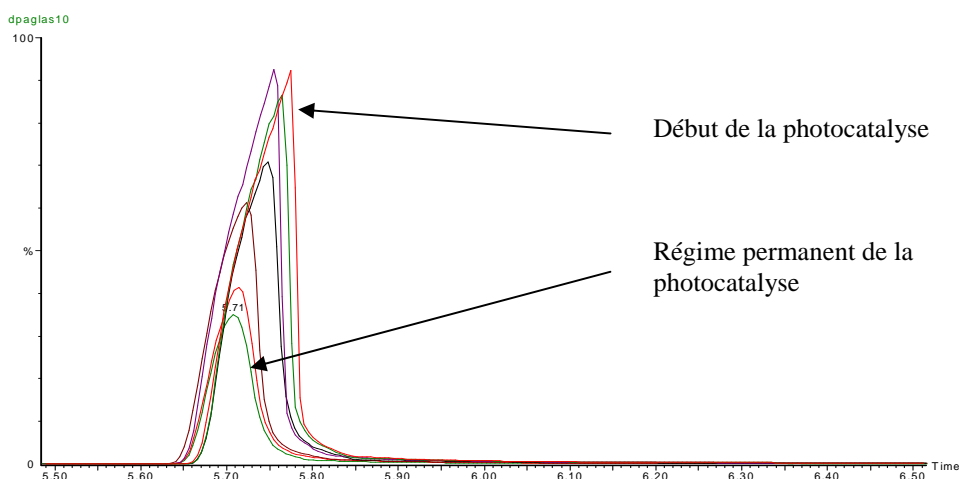
**Figure 49 : Chromatographe de cartouche Tenax placée en aval du photoréacteur**

La figure 49 montre qu'il n'y a pas la présence d'intermédiaires aromatiques ou alcaniques, seul le pic du toluène apparaît. Le pic apparaissant à un temps de rétention de 2,83 minutes est un pic système provenant du GC.

La figure 50 montre les chromatogrammes au cours de la photocatalyse du toluène en aval du photoréacteur correspondant à des prélèvements toutes les 10 minutes sur 1 heure de manipulation.



L'aire chromatographique décroît en fonction du temps de photocatalyse.



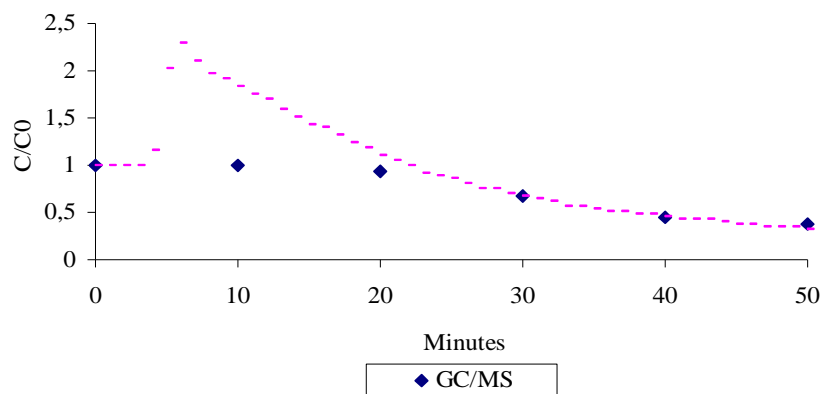
**Figure 50 : Chromatogrammes de Cartouches Tenax au cours de la photocatalyse du toluène ( $28,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  et 72% HR)**

Aucun photoproduit intermédiaire n'est présent au cours de la photocatalyse pour les différentes conditions expérimentales. La figure 50 présente uniquement la diminution de l'aire chromatographique du toluène. Les aires chromatographiques et les concentrations déterminées sont présentées dans le tableau :

Concentration en toluène en amont $\mu\text{g.L}^{-1}$	Durée de photocatalyse minutes	Aires chromatographiques mesurées $10^6$	Concentrations en toluène en aval $\mu\text{g.L}^{-1}$	Taux de conversion %
28,9	0	39,653	28,9	62
	10	39,420	28,7	
	20	37,063	27	
	30	26,722	19,5	
	40	17,669	12,9	
	50	15,058	10,9	

**Tableau 29 : Concentrations en toluène en aval du photoréacteur au cours de la phototacatalyse**

Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par le capteur COV pour les mêmes concentrations ( $28,90 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et conditions d'humidité relative (72 %). La figure donne les variations du rapport de la concentration à l'instant t sur la concentration initiale en fonction du temps mesurées par le capteur COV et le GC-MS :



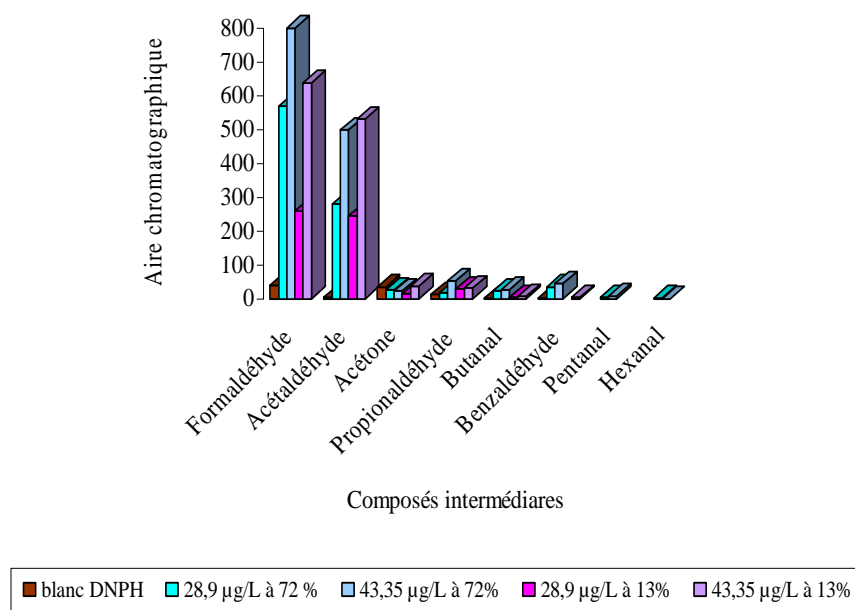
**Figure 51 : Comparaison entre Capteur et GC/MS**

La figure 51 montre, sur les 20 premières minutes, des allures différentes pour les deux systèmes d'analyses. Contrairement à la réponse donnée par le capteur, le suivi par analyse GC/MS ne présente pas de pic. Il a été montré que seul le toluène était suivi par GC/MS. Cette constatation apporte une information sur la nature du pic visualisé par le capteur. Le capteur détecte en début de photocatalyse des intermédiaires de dégradations dont la structure carbonée est inférieure à C5 et ne pouvant être détectés en GC/MS. Ces intermédiaires suivis par le capteur et résultant de la photodégradation du toluène sont vraisemblablement des composés carbonylés (dont la pression de vapeur saturante est supérieure à 2000 Pa). Les prélèvements DNPH et les analyses HPLC liées vont permettre d'avoir connaissances des intermédiaires réactionnels produits au cours de la photocatalyse.

De plus, on constate qu'à partir de 30 minutes, capteur et GC/MS ont une réponse identique et atteignent à partir de 50 minutes un régime stable semblable. Le capteur et le GC/MS suivent exclusivement le toluène dans cette période.

### Résultats DNPH :

Les cartouches DNPH donnent plus d'informations sur la formation des composés carbonylés pendant deux heures de photocatalyse. Les résultats de la figure 52 montrent au travers des aires chromatographiques, les quantités des composés intermédiaires qui se sont formés à faible et forte teneur en humidité :



**Figure 52 : Composés intermédiaires détectés par HPLC/UV**

Le « blanc » DNPH correspond à la moyenne des résultats obtenus sur différentes analyses de l'effluent contenant du toluène en amont du photoréacteur. Il indique que l'effluent contient, à l'état de trace, du formaldéhyde, de l'acétyaldéhyde, de l'acétone et du propionaldéhyde. Le système DPA n'est pas nettoyé entre chaque manipulation ce qui explique les traces de butanal et benzaldéhyde.

La figure 52 montre que la quantité de produits intermédiaires formés augmente avec la concentration en toluène initiale. Compte tenu du temps de prélèvement sur cartouches DNPH, les aires chromatographiques intègrent deux heures de manipulations. Les composés ne se forment pas dans les mêmes proportions en début et en fin de photocatalyse. Chacun de ces composés a sa propre cinétique de dégradation.

Sur la figure 52, il est possible de constater que la photocatalyse sous une faible humidité relative forme principalement du formaldéhyde, de l'acétyaldéhyde et, dans une moindre mesure, du propionaldéhyde et du butanal. Sous une forte humidité relative, les mêmes composés se forment mais en quantités plus importantes et il apparaît en plus du benzaldéhyde. Si la concentration en toluène est élevée (43,35 µg/L), il y a apparition de l'hexanal et du pentanal.

Il existe donc deux processus différents de photocatalyse du toluène selon la teneur en eau dans le système.

### **3.2.2: Intermédiaires de la photocatalyse et de la photochimie du toluène**

Il apparaît que l'humidité relative joue un rôle dans la nature des différentes espèces intermédiaires formées au cours de la photocatalyse. Comme dans le cas de la photochimie atmosphérique, la quantité de radicaux générés conditionne les processus de dégradation des polluants.

De plus, la bibliographie montre que chaque famille de COV a un impact variable sur la formation d'ozone quantifiée par l'indice MIR. La photochimie du toluène conduit à la formation, dans un premier temps, des intermédiaires suivants : orto/méta/para méthyl phénol, benzaldéhyde, éthanedial et PAN.

Les radicaux présents dans l'atmosphère permettent la dégradation des composés intermédiaires formés par des voies réactionnelles propres à leur famille chimique. Les composés carbonylés forment essentiellement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. Ces réactions de dégradation successives tendent à créer un phénomène d'accumulation d'ozone.

Dans le cas du système DPA, la dégradation du toluène et l'apparition de différents intermédiaires ont été mis en évidence. On ne retrouve pas entièrement les mêmes photoproduits que dans les processus photochimiques.

En fonction de la teneur en humidité relative et des concentrations en toluène, les intermédiaires sont majoritairement du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du benzaldéhyde, du butanal. Dans le cas d'un système où l'humidité relative et la concentration en toluène sont élevées, il y a formation en plus de butanal, pentanal et hexanal.

Au cours de la photocatalyse avec un effluent seulement chargé en toluène, l'effluent est trop pauvre en NOx pour qu'il y ait une formation de PAN détectable.

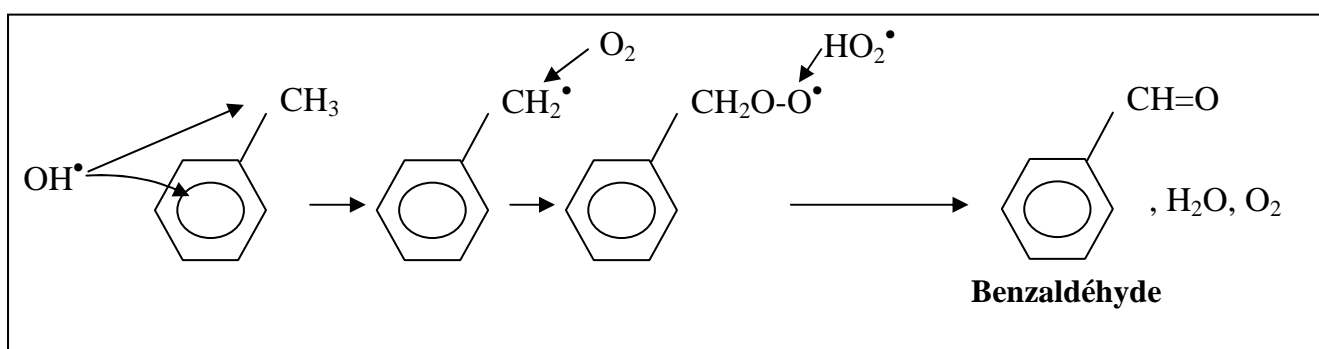
Le système « DPA » conduit donc, dans le cas de la mise en œuvre avec du toluène et dans les conditions expérimentales étudiées, à des processus de dégradations chimiques semblables à ceux se déroulant spontanément dans l'atmosphère.

En s'inspirant donc des mécanismes de dégradation existant en photochimie, il est possible de proposer le schéma suivant (figure 53 A) : les radicaux hydroxyles attaquent en premier lieu le groupement méthyl pour former des espèces radicalaires, celles-ci font ensuite l'objet de réactions d'addition en présence de dioxygène qui conduisent à la formation de benzaldéhyde. La présence d'hexanal, pentanal et butanal parmi les intermédiaires détectés laisse supposer une rupture du cycle aromatique. Même si celle-ci n'est pas décrite explicitement dans les références bibliographiques

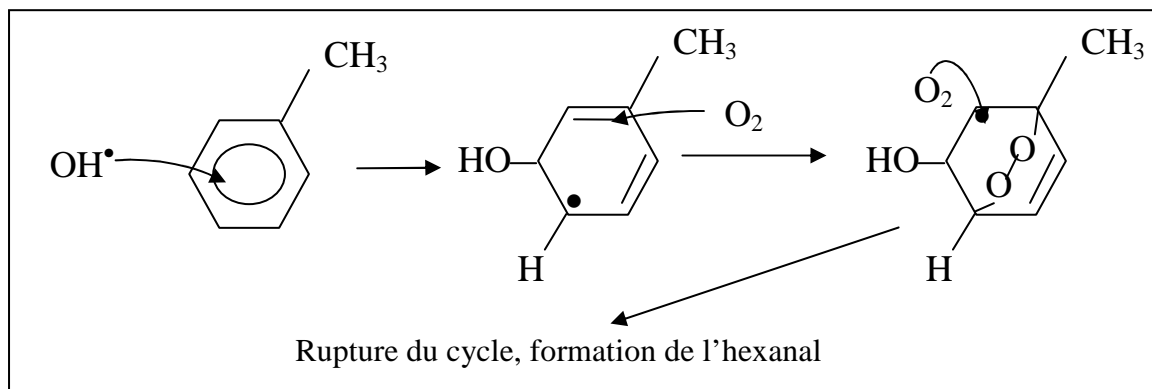
portant sur la photocatalyse de composés aromatiques, il est possible de supposer que, comme dans le cas de la photochimie du toluène, la rupture est due à l'addition de groupements hydroxyles sur la fonction aromatique, ce qui conduit à la formation, dans un premier temps, d'un méthyl phenol (figure 53 B) et, dans un second temps, par suite d'addition de dioxygène et de recombinaisons moléculaires, à la formation d'hexanal. Ce dernier par additions successives de radicaux hydroxyles et de dioxygène se dégrade en intermédiaires de chaîne carbonée plus courte.

Un exemple probable de dégradation de l'hexanal après attaque par des radicaux hydroxyles sur le carbone  $\alpha$  est représenté sur la figure 53 C :

**A) Attaque des radicaux hydroxyles sur le groupement méthyl du toluène**



**B) Rupture du cycle aromatique et réactions de dégradation**



Rupture du cycle :







### **3.2.3: Conclusion sur le système DPA**

Le système DPA produit des intermédiaires réactionnels dont la dégradation est plus avancée que pour une photochimie atmosphérique. Ce point montre qu'il est donc possible d'accélérer et de reproduire les processus de dégradation de l'atmosphère.

## **3.3 : Modélisation Langmuir-Hinselwood de la photocatalyse du toluène**

Le paragraphe précédent montre l'apparition d'intermédiaires réactionnels de la photodégradation du toluène. Les réactions de dégradation photocatalytiques peuvent être considérées comme irréversibles et il est possible de suivre l'évolution des concentrations en toluène au cours du processus.

La connaissance des concentrations initiales, du taux de conversion et le fait que les réactions soient limitées par le média photocatalytique permettent de déterminer par la modélisation de Langmuir-Hinshelwood des paramètres cinétiques liés au photoréacteur dans le cas du toluène.

Il est, en effet, possible de déterminer la vitesse globale de dégradation du toluène, la constante de vitesse de réaction ou dégradation  $k$  et la constante d'équilibre d'adsorption  $K$  propre aux conditions expérimentales du système.

Pour les déterminer, il faut linéariser la relation 12 de la manière suivante :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k.K.C_i}$$

### **Relation 19 : Détermination de $k$ et $K$ de Langmuir-Hinshelwood**

#### ***- Détermination des constantes $k$ et $K$ au cours de l'étude***

En assimilant le photoréacteur de photocatalyse à un réacteur ouvert parfaitement agité, le bilan matière du toluène s'écrit en régime permanent :

$$Q.C_i = Q.C_f + r.S$$

### **Relation 20 : Bilan matière du toluène**



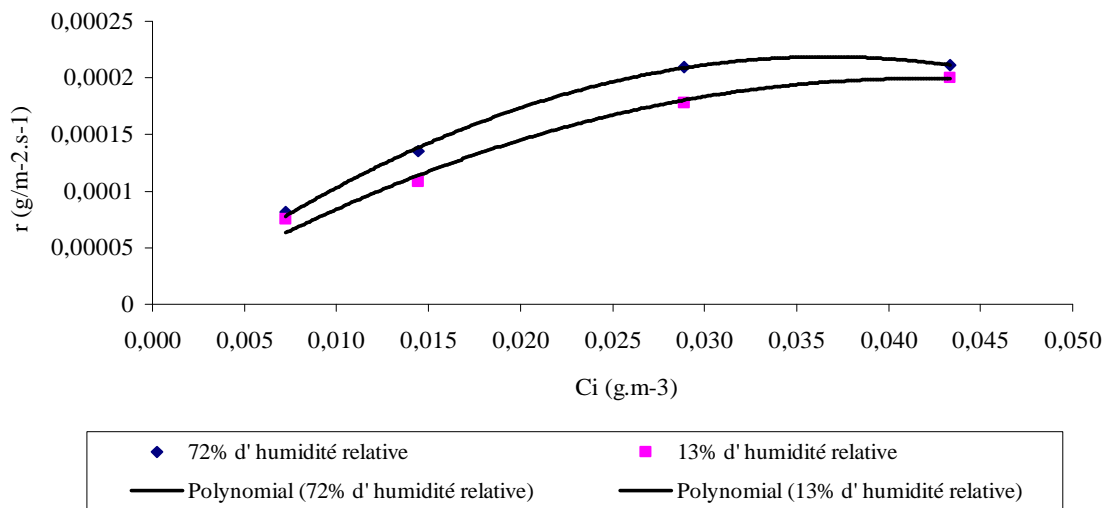
$Q$  est le débit volumique de l'effluent gazeux en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ,  $C_i$  et  $C_f$  sont les concentrations initiale et finale en toluène en  $\text{g.m}^{-3}$ ,  $S$  est la surface de photocatalyseur en  $\text{m}^2$  et  $r$  est la vitesse de disparition du toluène en  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Dans ses conditions, il est possible de déterminer la loi de dégradation du toluène, «  $r$  », dans les conditions de sortie du réacteur :

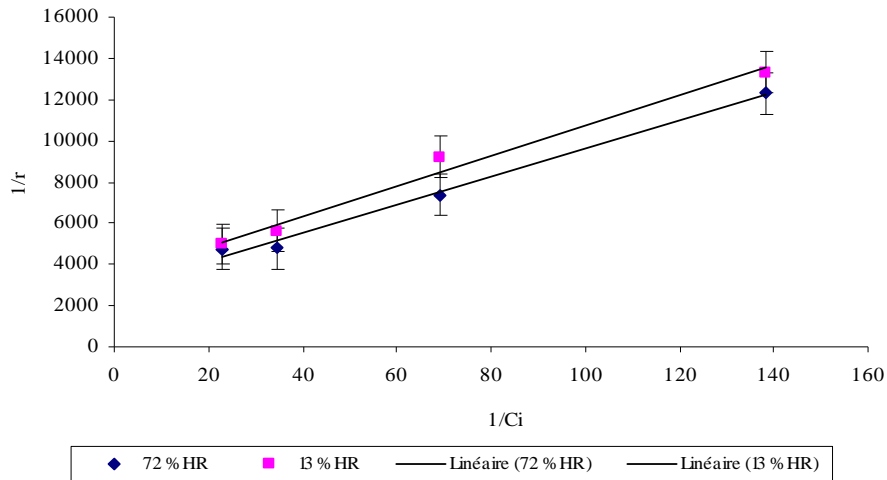
$$r = \frac{Q.(C_i - C_f)}{S}$$

### Relation 21 : Loi de dégradation « $r$ »

Les figures 54 et 55 suivantes permettent, à partir des relations 19, 20 et 21 de déterminer la vitesse de dégradation, «  $r$  », photocatalytique et les constantes  $k$  et  $K$ :



**Figure 54 : Vitesse de photocatalyse en fonction de la concentration en toluène en entrée du photoréacteur**



**Figure 55 : Modélisation Langmuir-Hinshelwood**

Les tableaux 30 A) et B) résument l'ensemble des résultats moyennés des expérimentations menées à 13% et 72% d'humidité relative pour différentes concentrations en toluène:

**13% Hr :**

Ci g.m <sup>-3</sup>	Taux de dégradation %	Cf g.m <sup>-3</sup>	r g.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	1/r m <sup>2</sup> .s.g <sup>-1</sup>	1/Ci m <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	k g.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	K m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
7,225 .10 <sup>-3</sup>	83,2	1,21.10 <sup>-3</sup>	7,51 .10 <sup>-5</sup>	13308	138,4	2,92.10 <sup>-4</sup>	46,70
14,45 .10 <sup>-3</sup>	60,1	5,76.10 <sup>-3</sup>	10,85 .10 <sup>-5</sup>	9212	69,2		
28,9 .10 <sup>-3</sup>	49,3	14,65.10 <sup>-3</sup>	17,80 .10 <sup>-5</sup>	5615	34,6		
43,35 .10 <sup>-3</sup>	37	27,31.10 <sup>-3</sup>	20,04 .10 <sup>-5</sup>	4987	23		

**72% Hr:**

Ci g.m <sup>-3</sup>	Taux de dégradation %	Cf g.m <sup>-3</sup>	r g.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	1/r m <sup>2</sup> .s.g <sup>-1</sup>	1/Ci m <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	k g.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	K m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
7,225 .10 <sup>-3</sup>	90	0,72.10 <sup>-3</sup>	8,12 .10 <sup>-5</sup>	12302	138,4	3,6.10 <sup>-4</sup>	40,49
14,45 .10 <sup>-3</sup>	75	3,61.10 <sup>-3</sup>	13,54 .10 <sup>-5</sup>	7384	69,2		
28,9 .10 <sup>-3</sup>	58	12,13.10 <sup>-3</sup>	20,95 .10 <sup>-5</sup>	4773	34,6		
43,35 .10 <sup>-3</sup>	39	26,44.10 <sup>-3</sup>	21,11 .10 <sup>-5</sup>	4732	23		

**Tableau 30 A) et B): Données calculées pour la modélisation de Langmuir-Hinshelwood**

La détermination de k et K montre que lorsque l'humidité relative augmente, k augmente et K diminue. Cette observation rejoint celles de Raillard<sup>122 & 124</sup> pour un support photocatalytique

similaires (nommé  $B^{104}$  dans le tableau 31). Dans les travaux de ce dernier, l'étude effectuée en réacteur fermé compare l'évolution de  $k$  et  $K$  suivant le média photocatalytique (incluant la nature du  $TiO_2$ ) et différentes conditions d'humidité relative lors de la dégradation de cétones. Il obtient les valeurs suivantes :

Support de photocatalyse	Air sec : 3,5 % HR		Air humide : 30 % HR	
	$k$ $g.m^{-3}.min^{-1}$	$K$ $m^3.min^{-1}$	$k$ $g.m^{-3}.min^{-1}$	$K$ $m^3.min^{-1}$
$B^{104}$	0,026	0,857	0,040	0,385

**Tableau 31 : Constantes  $k$  et  $K$  à différentes HR (Raillard, 2005)**

Malgré la différence d'unité, le tableau 31 montre des tendances comparables à celles que nous observons dans le tableau 30.

De ces résultats, Raillard explique l'évolution de ces constantes par les phénomènes suivantes :

-Sous une faible teneur en humidité 13%, les réactions de dégradations sont initiées par le dioxygène présent sur les sites actifs du  $TiO_2$ . Plus le degré d'humidité relative augmente, plus la production de radicaux hydroxyles s'accroît. La constante de vitesse  $k$  suit donc cette production et augmente.

-L'augmentation de la teneur en HR au niveau du média photocatalytique donne naissance à un support dont la majorité des sites actifs est occupée par des molécules d'eau. Il y a donc moins de sites actifs de  $TiO_2$  libres pour l'adsorption du polluant. Les équilibres d'adsorption sont donc plus rapides et la constante  $K$  diminue.

#### *4 : Conclusions*

Le photoréacteur et l'ensemble du système permettent donc de suivre la dégradation photocatalytique du toluène sur  $TiO_2$  et les photoproduits intermédiaires formés. L'ensemble des expériences a permis d'apporter des informations essentielles sur le déroulement de la photodégradation du toluène et valider ainsi la possibilité de reproduire la réactivité photochimique atmosphérique.

La teneur en humidité relative apparaît comme un élément dont la connaissance permet d'estimer l'activité photocatalytique. La production de radicaux est un des paramètres importants dans la photochimie. Aussi l'évaluation de l'humidité relative donne une indication sur les espèces intermédiaires pouvant se former suite à la production de radicaux, et leur impact photochimique.

Par ailleurs, il est important de constater que ce système est encore imparfait.

Le capteur COV n'est sélectif qu'à des composés ayant une pression de vapeur saturante élevée. Le capteur CO<sub>2</sub> est sensible aux groupements carbonyles, ce qui reste un problème majeur pour l'évaluation de CO<sub>2</sub> généré.

Les variations des réponses des capteurs NO, CO et O<sub>3</sub> n'ont pas été suffisamment significatives pour confirmer l'apparition ou la disparition de composés, en particulier pour l'ozone. Ce capteur reste l'un des plus importants car, il permet de valider la dégradation chimique de l'effluent et la formation d'un composé référence au niveau de la pollution. Ceci est un point qu'il faudra améliorer dans le système « DPA » final.

Dans cette première étude, le système DPA présente donc encore des défauts techniques, non pas au niveau du procédé de photocatalyse, mais plutôt au niveau du système portatif analytique. Par ailleurs, cette première étude montre les possibilités du système pour permettre le vieillissement accéléré d'une masse d'air et les premières données recueillies permettent d'estimer l'évolution chimique d'un effluent chargé en toluène.



# Chapitre IV



## **Chapitre IV :**

### **L'indice DPA**

Le chapitre I rassemble les éléments bibliographiques sur les processus physico-chimiques généraux qui ont lieu dans l'atmosphère et au cours du procédé de photocatalyse. Cette présentation montre qu'il existe dans le cas du toluène un certain nombre de corrélations entre les deux processus de dégradation notamment la formation de photoproduits propres au toluène. Grâce au système mis en place (chapitre II) et aux résultats expérimentaux obtenus (chapitre III), il est possible à l'aide d'une photocatalyse imparfaite de reproduire les processus photochimiques atmosphériques. Ce constat conduit à réfléchir sur l'élaboration d'un indice qui caractérise la dangerosité potentielle d'un environnement gazeux en utilisant son vieillissement accéléré par photocatalyse.

Le principe est donc d'établir la correspondance entre les caractéristiques d'une masse d'air après photocatalyse et les propriétés de l'air suite aux dégradations photochimiques.

La première étape du travail consiste à sélectionner les paramètres pertinents pour évaluer la dangerosité potentielle d'une atmosphère.

Différents critères peuvent être pris en compte : d'une part la connaissance, à partir de la bibliographie, des grands principes qui régissent la photochimie des polluants atmosphériques; d'autre part des critères plus pratiques liés au système tel qu'il a été conçu dans son ensemble comprenant le photoréacteur et surtout les capteurs mis en place dans les cellules atmosphériques. Ce dernier point est celui qui est actuellement le plus limitant.

La seconde étape consiste à établir la relation mathématique permettant le calcul et l'évaluation de cet indice de dangerosité potentielle d'une atmosphère polluée. Ceci doit être réalisé en tenant compte des polluants et paramètres identifiés, puis de la connaissance de leur impact sur les phénomènes photocatalytiques qu'il faut relier aux phénomènes photochimiques.

Enfin la dernière partie conduit à la validation de l'ensemble de l'étude de l'indice DPA pour des masses d'air ayant des compositions et des propriétés physico-chimiques différentes.



## *1 : Elaboration de l'indice DPA*

### **1.1 : Listes des paramètres à prendre en compte**

En 1971, les ingénieurs de l'US Environmental Protection Agency<sup>125</sup> commencent à étudier des modèles numériques permettant d'établir un lien entre la composition d'un mélange gazeux à l'émission et son impact sur la qualité de l'air. Ils montrent que les modèles doivent tenir compte de plusieurs paramètres : la pollution de fond décrite par la concentration de un ou plusieurs polluants, ainsi que la concentration des polluants considérés comme dangereux à l'instant  $t$  et les conditions météorologiques au même instant.

Le modèle PREV'AIR<sup>126</sup> tient compte de ces différents paramètres : il utilise la concentration en ozone et en NOx à un instant  $t$ , un modèle des principales réactions de photolyses atmosphériques et les données météorologiques ainsi que les transports verticaux et horizontaux à un instant  $t$ . Ce couplage permet de voir le transport de ces polluants au cours du temps et les zones d'accumulations éventuelles. En fait, ce modèle ne fait que retranscrire la mobilité ou circulation du polluant. Il ne tient pas compte de l'ensemble des polluants relargués dans l'atmosphère et de leur réactivité respective.

Les polluants ont une durée de vie de quelques heures à plusieurs jours et les composés les plus dangereux ont une réactivité et un impact dans les premières heures qui suivent leur émission. Cette réactivité modifie considérablement la dangerosité de l'atmosphère à un endroit donné, et à un instant  $t$ . Aussi, un modèle numérique ne tient pas compte de ces modifications. Ces modèles minimisent la dangerosité de l'atmosphère présente.

De plus, les données acquises au sol concernant les polluants sont souvent très disparates, ceci ajoute une incertitude dans le système prédictif.

L'approche utilisée pour l'élaboration de l'indice DPA s'inspire des remarques effectuées pour la construction des modèles numériques prédictifs de qualité de l'air et de la connaissance des polluants généralement mesurés (chapitre I et annexe I). Le tableau 32 présente une liste générale des paramètres physico-chimiques, de leurs domaines d'intervention et de leurs impacts environnementaux. Nous avons spécifié si les paramètres ont été pris en compte, en justifiant avec des arguments techniques ou scientifiques.

<b>Paramètres physico-chimiques</b>	<b>Domaines d'interventions</b>	<b>Impacts</b>	<b>Prise en compte dans l'indice</b>
O <sub>3</sub>	Troposphère et stratosphère (phase gaz)	Pollution photochimique et toxicité en zone troposphérique, modification du bilan radiatif terrestre	oui
COV	Troposphère (phase gaz)	Destruction de l'équilibre chimique troposphérique, formation d'ozone et toxicité des composés	oui
NO <sub>x</sub>	Troposphère (phase gaz)	Destruction de l'équilibre chimique troposphérique, formation d'ozone et toxicité	oui
SO <sub>x</sub>	Troposphère (phase gaz et phase aqueuse)	Modification des propriétés chimiques de la phase aqueuse, pluie acide et toxicité	Non, les SO <sub>x</sub> ont une réactivité propre et aucun capteur n'est proposé
CO <sub>2</sub>	Stratosphère (phase gaz)	Destruction de la couche d'ozone, modification du bilan radiatif terrestre	Non, le domaine d'application n'est pas le même
CO	Troposphère (phase gaz)	Toxicité	Non
Gaz à effet de serre	Stratosphère (phase gaz)	Destruction de la couche d'ozone	Non, le domaine d'application n'est pas le même
Particules PM 10 et 2,5 et aérosols	Troposphère (phase gaz et phase aqueuse)	Modification du bilan radiatif terrestre, toxicité de certains métaux lourds et composés	Non, le domaine d'application n'est pas le même et aucun capteur n'est proposé
Humidité relative	Troposphère (phase gaz et phase aqueuse)	Adsorption de polluants, précipitations et formation de radicaux OH <sup>•</sup> et initiateur des processus photochimiques	Oui
Irradiation solaire	Troposphère et stratosphère	Activation des processus photochimiques, modification du bilan radiatif terrestre	Non car le système DPA reproduit des conditions d'irradiation maximum

Tableau 32 : Liste générale des paramètres

Le tableau 32 permet d'établir une seconde liste, réduite aux paramètres déterminés selon les domaines d'applications et les impacts. Rappelons que cette étude a été dans un premier temps axée sur la détermination locale de la dangerosité potentielle d'un mélange gazeux et que nous n'avons pris en compte que la phase gaz.

Rappelons que l'indice DPA a pour mission d'une part d'évaluer la qualité d'une atmosphère à un temps  $t$ , et d'autre part de déterminer l'évolution et l'impact en terme de dangerosité pour l'environnement au cours du temps. L'indice doit donc être une relation dont les termes mathématiques permettent de décrire comme nous l'avons précisé: la pollution ambiante ou la dangerosité initiale de l'atmosphère, la capacité de l'atmosphère à produire des radicaux libres initiateurs de processus photochimiques et à engendrer des phénomènes de formation et d'accumulation d'ozone pour une phase gazeuse polluée.

Par conséquent, seuls les paramètres intervenant directement dans la modification du cycle naturel de l'ozone troposphérique ont été retenus: l' $O_3$ , les COV, les NOx et l'humidité relative.

## 1.2 : Forme générale de l'indice DPA

A partir de paramètres précédents, la forme générale permettant de calculer l'indice DPA a été définie comme suit:

$$DPA = I_{NO_x} \cdot I_{Humidité} \cdot I_{Polluants = ozone + COV}$$

### Relation 22: Forme générale de l'indice DPA

La relation 22, reprenant les différents paramètres, est composée de trois termes principaux :

- $I_{NO_x}$  décrit la pollution de fond par la concentration en oxydes d'azotes,
- $I_{Humidité}$  donne l'aptitude de l'atmosphère à générer des radicaux hydroxyles à partir de l'humidité relative présente,
- $I_{Polluants=ozone+COV}$  représente la formation et l'accumulation d'ozone respectivement liées à la production d'ozone et à la dégradation de COV.

Nous allons maintenant aborder la description plus approfondie de chacun des termes intervenant dans le calcul de l'indice DPA.

### 1.3 : Description des termes de l'indice DPA

#### 1.3.1: Les oxydes d'azotes et la pollution de fond

Les oxydes d'azotes sont connus depuis longtemps comme représentatifs de la pollution urbaine industrielle et automobile<sup>127</sup>. Ces composés, émis majoritairement par des procédés de combustion sont donc présents dans la plupart des environnements gazeux.

Ils interviennent dans l'ensemble des processus photochimiques d'équilibre et de modification du cycle de l'ozone et ce sont des composés dont la toxicité est dangereuse pour la santé.

Malheureusement, les capteurs mis en place n'ont pas permis de les mesurer et de détecter leur évolution pendant les processus de photocatalyse étudiés. Aussi, la pollution de fond décrite par les oxydes d'azote est prise en compte par l'intermédiaire d'un terme générique  $I_{NOx}$  basé sur la teneur initiale en NOx dans l'atmosphère initiale.

Nous avons choisi de définir  $I_{NOx}$  en fonction de la gamme de concentration à l'état initial de façon analogue à l'indice ATMO.  $I_{NOx}$  peut prendre trois valeurs 1, 2 ou 3 en fonction d'une concentration faible, moyenne et élevée selon le tableau 33. La gamme de concentrations retenue est basé sur la gamme de l'indice Atmo.

$I_{NOx}$	Gamme de concentrations $\mu g.m^{-3}$	Pollution de fond
1	0-109	Faible
2	110-199	Moyenne
3	>200	Importante

**Tableau 33 : Table de valeurs de  $I_{NOx}$**

$I_{NOx}$  est adimensionnel.

#### 1.3.2: L'humidité relative : aptitude à initier les mécanismes de dégradations radicalaires

Dans les modèles numériques, l'ensemble des données météorologiques est pris en compte sauf l'humidité relative de l'atmosphère. La plupart des ouvrages traitant de météorologie ou de

climatologie tels que de Oldani<sup>128</sup> et Hufty<sup>129</sup> exposent les notions d'humidité relative et absolue et décrivent la formation des nuages et des précipitations.

Dans la description des climats et des saisons, la température est un des paramètres les plus présentés avec la pression et il y a par exemple très peu d'informations sur la variabilité du degré d'humidité.

Pourtant, les études cinétiques de Atkinson<sup>44</sup> sur la réactivité des radicaux hydroxyles et les recherches de Demerjian<sup>33</sup> sur les sources de production de radicaux montrent que l'humidité contenue dans l'atmosphère est la principale source de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et qu'elle est responsable de l'initiation des processus de pollution photochimique.

En 2004, Karakus<sup>130</sup> montre, par modélisation numérique, le rôle important joué par le complexe « radical hydroxyle et eau », lors de réactions atmosphériques avec des COV alcaniques. L'humidité relative apparaît comme étant un bon indicateur de l'aptitude de l'atmosphère à former des radicaux et donc à dégrader les COV.

De plus, il est apparu au cours de l'étude DPA que ce paramètre a une importance considérable dans les processus de photocatalyse et de dégradation des composés.

L'humidité relative conditionne l'aptitude des mécanismes de la photocatalyse à se mettre en place. Le pourcentage d'eau contenue dans l'atmosphère est un bon indicateur de la dégradation plus ou moins complète des polluants.

Aussi bien en photochimie qu'en photocatalyse, les radicaux hydroxyles, dont l'origine est due à l'humidité relative, interviennent dans la dégradation des COV présents dans l'effluent gazeux.

De la même manière que précédemment, le terme  $I_{\text{humidité}}$  peut prendre deux valeurs selon les conditions d'humidité relative (tableau 33).

$I_{\text{Humidité}}$	HR mesurée	Corrélation photochimie/photocatalyse
1	30% < HR et HR > 80%	En dessous de 30%, peu de radicaux $\text{OH}^\bullet$ se forment. Au-dessus de 80%, il peut y avoir condensation et absorption de polluants par la phase aqueuse
2	30% < HR < 80%	Entre 30% et 80%, les conditions de dégradation sont optimum en photochimie et photocatalyse

**Tableau 34 : Table de valeur de  $I_{\text{humidité}}$**

$I_{\text{Humidité}}$  est adimensionnel.

### **1.3.3: Les COV et l'ozone : formation et accumulation d'ozone**

La dégradation des polluants génère, selon la nature des COV, une formation et une accumulation d'ozone. Cela nous amène à la description du dernier terme DPA :  $I_{\text{Polluants=ozone +COV}}$

Ce dernier terme tient compte des deux aspects suivants :

**-la formation d'ozone** due à la dégradation des COV et l'apparition éventuelle de photoproduits. Les COV participent à la formation d'ozone lors des mécanismes de dégradation photochimique en présence de radicaux hydroxyles<sup>131</sup>.

Les aromatiques et les carbonylés, sauf exception, ont un fort indice MIR et au cours de leur dégradation photochimique, ils ont une capacité plus importante à former des intermédiaires réactionnels, donc de l'ozone. Le constat est similaire, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, pour une dégradation photocatalytique.

**-l'accumulation d'ozone** décrite par l'augmentation de sa concentration.

Le terme  $I_{\text{Polluants=ozone +COV}}$  intègre donc un premier paramètre de formation potentielle d'intermédiaires, décrit par la disparition des COV, et un second paramètre d'accumulation d'ozone, décrit par la production d'ozone sur une période de temps choisi.

$$I_{\text{Polluants}} = \left[ \alpha \cdot \log \left( 1 + [\text{COV}_{\text{max}}] - [\text{COV}_{t_{\text{manip}}}] \right) \cdot p_{\text{COV}} + \frac{t_{\text{max}}}{t_{\text{manip}}} \cdot \log \left( 1 + [\text{O}_3_{\text{max}}] - [\text{O}_3_{\text{initial}}] \right) \right]$$

#### **Relation 23 : Terme de formation et accumulation d'ozone**

Le terme  $I_{\text{Polluants}}$  est adimensionnel comme nous le verrons par la suite.

#### ***-Formation d'intermédiaires***

Les composés organiques volatils jouent un rôle important dans la formation d'ozone, et donc dans la dégradation de la qualité de l'atmosphère. Selon les conditions d'humidité relative, il y a formation de différents photoproduits intermédiaires lors de la photochimie atmosphérique et lors de la photocatalyse. Ces espèces sont susceptibles d'être génératrices d'ozone. Ainsi les concentrations initiale et finale en COV indiquent l'épuration de l'atmosphère étudiée et donc sa capacité à former de l'ozone. De plus, les intermédiaires sont par nature toxique et donc dangereux.

Le premier paramètre se présente comme suit :

$$\alpha \cdot \log \left( 1 + [\text{COV}_{\text{max}}] - [\text{COV}_{\text{t manip}}] \right) \cdot p_{\text{COV}}$$

$\alpha$  = coefficient de pondération

$[\text{COV}_{\text{max}}]$  = Concentration maximale en COV obtenue pendant la photodégradation en  $\mu\text{g.m}^{-3}$

$[\text{COV}_{\text{t manip}}]$  = concentration en COV obtenue au bout de t manip. en  $\mu\text{g.m}^{-3}$

$p_{\text{COV}}$  = pente à l'origine de la courbe  $[\text{COV}] = f(t)$

#### Relation 24 : Terme de formation potentielle d'intermédiaires

La formation potentielle d'ozone est donnée par la quantité de COV dégradée  $[\text{COV}_{\text{max}}] - [\text{COV}_{\text{t manip}}]$  au cours d'une période donnée. La gamme de concentrations rencontrées peut être large (de  $0,01 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour une masse d'air péri-urbaine à une centaine de  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour une émission industrielle); cette différence  $[\text{COV}_{\text{max}}] - [\text{COV}_{\text{t manip}}]$  est associée à une expression logarithmique qui permet de changer d'échelle en contractant les valeurs calculées. Une meilleure lisibilité est ainsi obtenue. Pour éviter d'obtenir une valeur nulle dans le logarithme dans le cas où la concentration en COV reste constante, 1 a été ajouté à l'expression.

Suite à l'étude « DPA », il est apparu que la pente à l'origine des courbes de la photocatalyse du toluène (figure 47 et 48 A)) apporte certaines informations. Il apparaît que selon les conditions expérimentales, cette dernière peut se dérouler de trois façons différentes : la pente peut être positive, nulle ou négative. Pour chacun de ces cas, une valeur est attribuée à  $p_{\text{COV}}$ . Le tableau suivant récapitule les différentes conditions et les phénomènes associés.

$p_{\text{COV}}$	Pente à l'origine	Phénomènes de dégradation associés
3	Pente $> 0$	Apparition d'intermédiaires réactionnels donc augmentation des possibilités de former de l'ozone
2	Pente $< 0$	Dégradation directe des composés et formation de photoproduits proportionnelle à leur disparition
1	Pente $= 0$	COV inertes qui ne sont pas dégradés dans le temps

**Tableau 35 : Valeurs associées à la pente à l'origine**

Le coefficient de pondération a été ajouté car les COV prennent une part plus importante dans la formation d'ozone que le paramètre de production nette et d'accumulation d'ozone présenté ci-après. En effet, si l'on considère une émission automobile, les rejets gazeux sont composés

essentiellement de NOx et COV. Il n'y a donc pas d'ozone émis. Donc les COV auront une part plus importante dans la relation car ils sont les seuls à générer de l'ozone. Le terme d'accumulation disparaît et  $\alpha$  peut prendre des valeurs  $\geq 1$ .

### **- Production et d'accumulation d'ozone**

L'ozone est le composé qui décrit le mieux l'état de l'atmosphère. Il est le composé « bilan ». Il décrit le degré d'importance des phénomènes de pollution photochimique. La connaissance de la concentration initiale et finale en O<sub>3</sub> donne des informations sur la toxicité de l'environnement, l'accumulation en polluants et donc l'évolution de la dangerosité des masses d'air considérées.

Nous avons pu établir le paramètre ci-dessous :

$$\frac{t_{\max}}{t_{\text{manip}}} \cdot \log (1 + [O_{3\max}] - [O_{3\text{initial}}])$$

$t_{\max}$  = durée de photodégradation pour laquelle on obtient la plus forte émission d'O<sub>3</sub>

$t_{\text{manip}}$  = durée fixée de photodégradation

$[O_{3\max}]$  = Concentration maximale en ozone obtenue pendant la photodégradation (à  $t_{\max}$ ) en  $\mu\text{g.m}^{-3}$

$[O_{3\text{initial}}]$  = Concentration en ozone initialement obtenue en  $\mu\text{g.m}^{-3}$

### **Relation 25 : Terme de production et d'accumulation d'ozone**

Ce terme contient plusieurs informations :

- l'état initial de la masse d'air étudiée à travers la concentration initiale en ozone.
- la production et l'accumulation d'ozone engendrées par la photocatalyse caractérisée par la concentration maximale en ozone.

La différence  $[O_{3\max}] - [O_{3\text{initial}}]$  décrit l'augmentation d'ozone dans l'effluent gaz, au cours de la photocatalyse dans le système. Selon les composés dégradés, l'apparition d'ozone peut se faire plus ou moins rapidement dans le temps. Il a donc été nécessaire d'intégrer au calcul de l'indice DPA les temps correspondant à l'apparition du pic d'ozone et des temps de manipulations.

Par exemple : un COV de la famille des alcanes se dégrade rapidement en produisant de l'ozone. Un COV aromatique peut former des intermédiaires donc il y a accumulation et apparition d'ozone

à des temps plus importants que précédemment. Le rapport  $\frac{t_{\max}}{t_{\text{manip}}}$  permet de décrire ce phénomène

d'accumulation qui amplifie la dangerosité de l'atmosphère.

Pour les mêmes raisons que précédemment, le terme correspondant à la caractérisation de l'ozone est intégré dans une fonction logarithmique.



## 1.4 : Définition de l'indice DPA

Il a donc été possible d'établir la relation finale ci-dessous :

$$DPA = I_{NO_x} \cdot I_{Humidité} \left[ \alpha \cdot \log(1 + [COV_{max}] - [COV_{tmanip}]) \cdot p_{COV} + \frac{t_{max}}{t_{manip}} \cdot \log(1 + [O_{3max}] - [O_{3initial}]) \right]$$

### Relation 26 : Définition de l'indice DPA

La relation décrite ci-dessus doit être considérée comme une première approche de l'équation qui permettra une détermination future de la dangerosité potentielle de l'atmosphère.

Avant d'aborder la validation de l'indice, il est nécessaire d'effectuer deux remarques sur les mesures transmises par les capteurs permettant le calcul DPA.

Dans le cas de l'ozone, le capteur Sensoric n'est pas au point pour l'application DPA et ne permet pas encore de mesures fiables. Il n'existe pour l'instant pas de capteurs commerciaux dont la résolution et la sensibilité soient suffisamment fiables. Par ailleurs, Kamionka et Pijolat<sup>132</sup> travaille à la mise au point d'un capteur O<sub>3</sub> capable de rivaliser avec les analyseurs traditionnels ce qui permettra de mesurer, avec une sensibilité compatible avec le système « DPA », des variations d'ozone de l'ordre du ppb.

Enfin, le capteur COV utilisé pour le système DPA n'a pas les performances désirées et reste spécifique à une gamme de COV très volatils. La firme City technologie a conçu un capteur COV (Fonctionnant selon le principe IR) dont les premiers résultats indiquent la possibilité de mesurer la plupart des COV.

L'indice DPA, ainsi établi, est donc, dans l'état actuel du projet, théorique. On peut cependant vérifier sa pertinence par rapport aux mesures et aux prévisions réalisées par les AASQA en utilisant un indice DPA, calculé à partir des banques de donnée, que l'on compare à l'indice Atmo et aux concentrations d'ozone journalières.

## 2 : Validation

La validation de l'indice a pour objectif de montrer les performances et la pertinence de l'indice DPA dans différentes situations : en atmosphère urbaine et à l'émission d'industrie de consommation et de production d'énergie.

Dans un premier temps, les possibilités prédictives de dangerosité potentielle de l'atmosphère seront étudiées. Les données enregistrées par les AASQA et le CITEPA (rapport Secten-fev06<sup>133</sup>) pour les concentrations en polluants et les valeurs d'humidité relative en situation réelle ont permis d'effectuer ces premiers tests. Les données utilisées se trouvent sur les sites internet de l'Ascoparg<sup>134</sup> et d'Info-oxygène<sup>135</sup>.

Dans un second temps, nous évaluerons la dangerosité potentielle d'un mélange gazeux à l'émission. Cette évaluation permet d'étudier des cas extrêmes et de d'appréhender les évolutions et le comportement de l'indice.

### 2.1 : Les calculs d'indice DPA, Atmo et les augmentations d'ozone

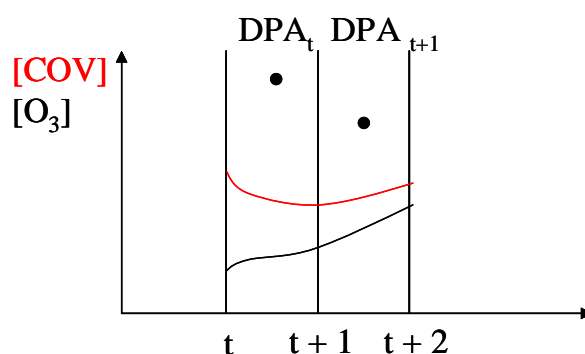
#### **2.1.1: Prédiction de l'évolution d'une atmosphère réelle urbaine**

Afin de valider l'indice DPA à l'aide de données issues de réseaux AASQA, une relation modifiée est proposée (Relation 27) :

$$DPA = I_{NO_x} \cdot I_{Humidité} \cdot \left[ 1 \cdot \log (1 + [COV_t] - [COV_{t+1}]) \cdot 2 + 1 \cdot \log (1 + [O_{t+1}] - [O_t]) \right]$$

#### **Relation 27 : Relation DPA modifiée**

La figure 56 montre un exemple de mesures de concentrations utilisées sur un intervalle de temps  $[t, t + 1]$ . L'indice DPA calculé sur cet intervalle est noté  $DPA_t$ .



**Figure 56 : Mesures de concentrations en [COV] et [O<sub>3</sub>] prises par intervalle de temps et valeurs DPA associées**

Le pas de temps est fixé à une heure. Les augmentations d’ozone sont calculées sur l’ensemble de la journée. Ces calculs permettent d’avoir une évolution sur 24 heures de l’indice DPA, de l’indice Atmo et des productions d’ozone. Les mesures sont effectuées pour des sites en zone urbaine sur une journée.

Les différents paramètres permettant de calculer l’indice DPA sont présentés dans le tableau 36 ci-dessous :

Paramètres DPA	Valeurs et données	Remarques
I <sub>NOx</sub>	1 et 2	La valeur 3 n’a jamais été observée dans les cas étudiés
I <sub>Humidité</sub>	2	Humidité de 40 à 80%
$\alpha$	1	Dans cette première évaluation, COV et ozone ont le même impact sur la DPA
[COV <sub>max</sub> ]	Variables	Exprimé en $\mu\text{g.m}^{-3}$
[COV <sub>t manip</sub> ]	Variables	Exprimé en $\mu\text{g.m}^{-3}$
pCOV	2	Dégradation directe des COV
t <sub>max</sub>	60	Exprimé en minutes
t <sub>manip</sub>	60	Exprimé en minutes
[O <sub>3</sub> max]	Variables	Exprimé en $\mu\text{g.m}^{-3}$
[O <sub>3</sub> initial]	Variables	Exprimé en $\mu\text{g.m}^{-3}$

**Tableau 36 : Paramètres et données DPA**

Les figures suivantes 57 et 58 présentent les résultats obtenus pour des périodes estivale et hivernale:

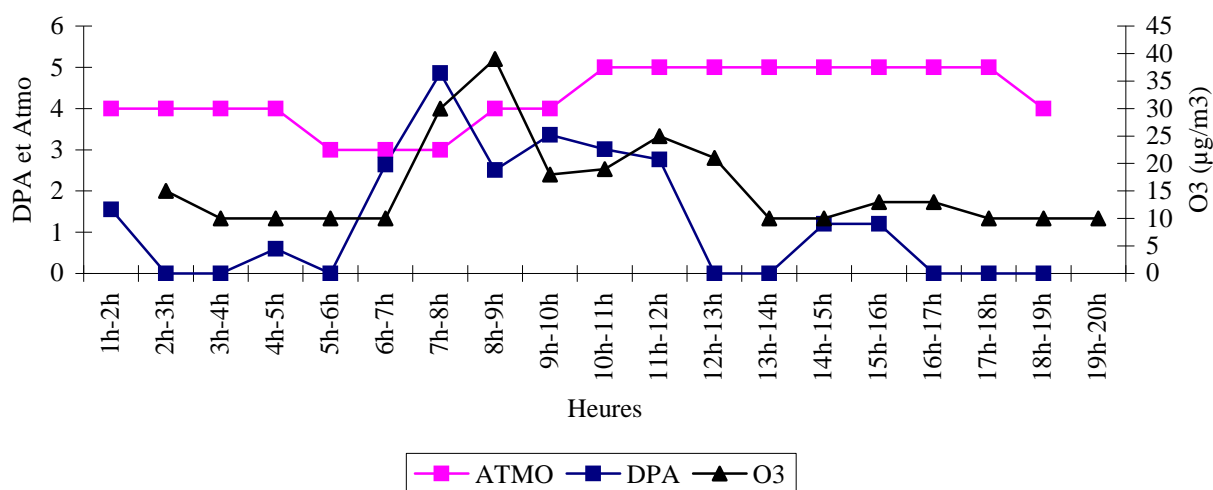


Figure 57 : Prédiction DPA en zone urbaine, période estivale

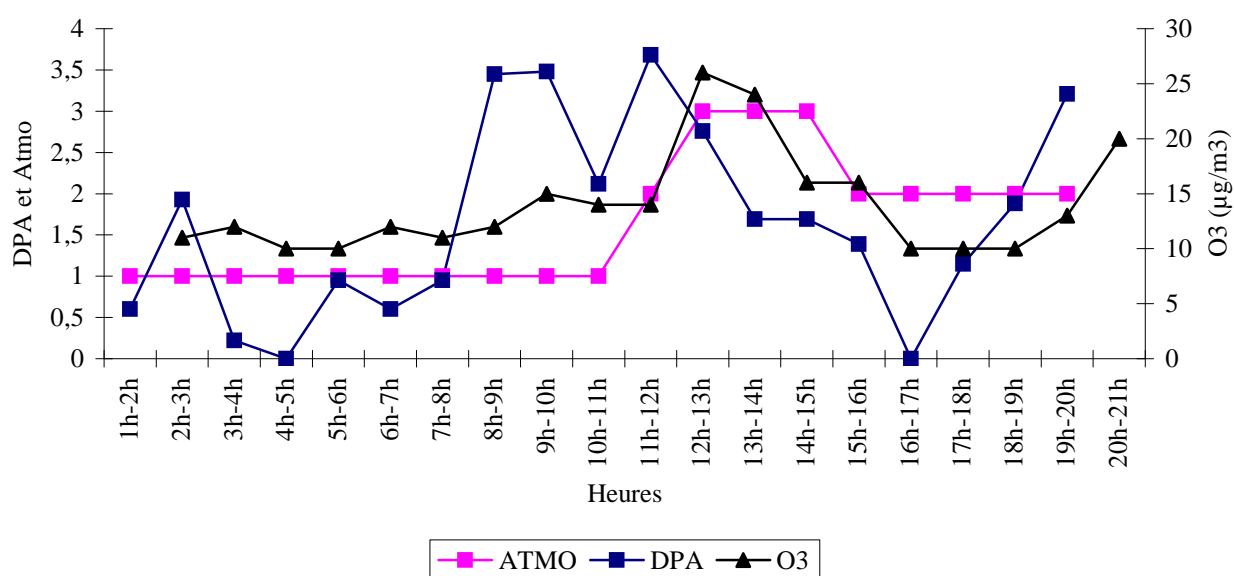


Figure 58 : Prédiction DPA en zone urbaine, période hivernale

Dans les deux cas des figures 57 et 58, il est possible de remarquer que les variations dans le temps de l'indice DPA et des productions d'ozone sont très similaires. Pour une heure de mesure, le système DPA est capable de faire une prédiction à 1 heure de l'évolution en ozone de notre atmosphère, ce qui n'est pas le cas de l'indice Atmo.

L'indice Atmo donne un bilan passé de l'atmosphère il ne fait que constater les éventuels pics de pollution qui ont eu lieu. L'indice DPA est donc bien un outil prédictif de la dangerosité potentielle de notre atmosphère.

Comme le montre la figure 58, l'indice DPA apporte une information supplémentaire sur la dangerosité de l'environnement et son origine : De 7 heures à 12 heures, il y a l'apparition de deux pics DPA. Il n'y a par la suite qu'un seul pic d'ozone entre 12 et 13 heures. Ce pic correspond à la prédiction DPA de 11 heures.

Le pic DPA, précédent celui-ci, ne corrèle pas avec un pic d'ozone. Il est possible d'interpréter le phénomène de la manière suivante : le mélange et les conditions atmosphériques sont potentiellement dangereux, mais il ne va pas engendrer de pollution à l'ozone. Donc les polluants présents sont dangereux mais ils ne sont pas précurseurs d'ozone dans les conditions dans lesquels ils se trouvent.

### **2.1.2: Evaluation de la dangerosité d'une émissions gazeuses par secteur d'activité**

Avec les données CITEPA, il est possible de calculer un indice DPA pour les secteurs d'activité consommant ou produisant de l'énergie. Les données sont en kT par an, aussi, avons-nous décidé de convertir ces dernières en  $\mu\text{g.m}^3.\text{jour}$ . Pour effectuer cette conversion, nous rapporterons ces émissions à la surface urbaine et industrielle de la France (estimé à  $50000 \text{ km}^2$ ) et nous considérerons que les processus photochimiques débutent à l'émission des polluants soit sur une hauteur d'atmosphère de 1 m. C'est-à-dire un volume réactionnel de  $50.10^9 \text{ m}^3$ . Le tableau 37 récapitule les données converties et les indices DPA calculés.

Secteur d'activité	NOx µg.m <sup>3</sup> .jour	COV µg.m <sup>3</sup> .jour	Indice DPA
Transport routier	46	44	3,34
Industrie (autres que transformation et production d'énergie)	8	37	3,15
Résidentiel et tertiaire	8	17	2,51
Transformation et production d'énergie	6	6	1,65

**Tableau 37 : Indice DPA selon les secteurs d'activité**

Le tableau 37 donne un Indice DPA journalier par secteurs d'activité. Ces résultats mettent en avant les secteurs dont les émissions sont potentiellement dangereuses. Les transports routiers et les industries participent fortement aux processus de pollution photochimique contrairement aux secteurs tertiaires et à la production d'énergie. Cette validation a pour but de montrer que l'indice DPA peut évaluer des sources devenant ainsi un outil d'étude des sources de pollution atmosphérique.

### *3 : Coût du prototype DPA*

Les validations montrent que le système DPA est particulièrement intéressant pour la prédiction et l'évaluation de la dangerosité de l'atmosphère. Si le système fait apparaître des perspectives prometteuses, il est important d'évaluer le coût final de ce prototype. Le tableau suivant récapitule l'ensemble des éléments (boîtes, verreries, supports, lampe UV), des composants (Capteurs, composants électriques, alimentations, système d'acquisition) et le logiciel achetés pour la mise en place d'un tel système.

Système DPA	Description	Prix (euros)
Eléments	Boîtes et supports en bois et métal	100
	Verrerie : 1 réacteur et 2 cellules de mesures	350
	Lampe HPK 125W UV	350
Composants	Capteurs : 2 O <sub>3</sub> , 2 NO, 2 NO <sub>2</sub> , 2 COV	1530
	Composants électriques: résistances, potentiomètres.....etc	260
	Alimentations et transformateurs : 220V-24V, 24V-12V et 220V-5V	140
	Système d'acquisition : 2 modules ADAM	320
Logiciel	MoviconX	680
Total		3730

**Tableau 38 : Coût du système DPA**

Le montage du système, avec l'expérience et le savoir faire acquis, correspond à 100 heures de travail. En tenant compte des charges de l'employeur, un technicien qualifié coûte 3750 euros.

Le système DPA a donc un coût final de construction de 7580 euros.

Un analyseur traditionnel, utilisé pour la qualité de l'air, mesure souvent 1 polluant. Le prix d'un tel analyseur est en moyenne de 20000 à 30000 euros TTC sans les logiciels d'acquisition et de traitement des données. Le système DPA est capable de suivre l'évolution de quatre polluants en ligne et cela en deux points de mesures. L'équivalent en analyseurs standards serait donc de l'ordre de 80000 à 120000 euros.

La réalisation de l'appareil DPA, basé sur un concept totalement innovant, peut être, soit commercialisé avec une marge très élevée par la société Tera-environnement, soit extrêmement répandu si il est commercialisé à faible coût. Le prix de vente pourrait être de 50000 euros.

Le système DPA présente donc des retombés économiques particulièrement prometteuses si le marché économique est favorable. Une étude de marché a donc été réalisée pour connaître le potentiel économique du système « DPA ».

#### 4 : Etude de marché et potentiel de l'innovation DPA

Pour évaluer la viabilité d'une telle innovation, il est aujourd'hui nécessaire de faire une étude de marché. Cette étude permet de connaître les clients potentiellement intéressés par le système. Le questionnaire ci-dessous a donc été envoyé à 1194 entreprises dans des secteurs d'activités différents. La répartition des envois par secteur d'activité et les questions formulées sont données dans la figure 59.

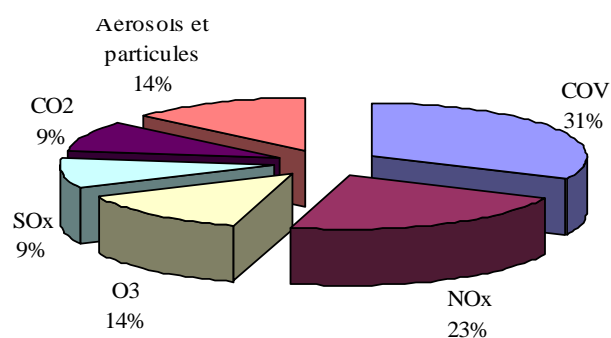
OUTIL DE PREDICTION POUR L'EVOLUTION CHIMIQUE DES ATMOSPHERES :		PROSPECTS DPA SOLLICITES																		
<p>S'il existait un appareil capable de donner un indice de qualité de l'atmosphère qui intégrerait les paramètres de concentration globale en produits chimiques, de réactivité et de capacité oxydante :</p> <p>21- Cet outil de « prédiction » vous serait-il utile ?</p> <p><input type="checkbox"/> Oui      <input type="checkbox"/> Non</p> <p>22- Quels seraient les composés qui selon vous devraient être pris en compte dans un tel indice ?</p> <p><input type="checkbox"/> COV    <input type="checkbox"/> O<sub>3</sub>    <input type="checkbox"/> NO<sub>x</sub>    <input type="checkbox"/> Aérosols    <input type="checkbox"/> CO<sub>2</sub></p> <p><input type="checkbox"/> Autre(s) : <input type="text"/></p> <p>23- Pour quel type d'atmosphère cet indice pourrait-il vous servir?</p> <p><input type="checkbox"/> Air extérieur    <input type="checkbox"/> Air intérieur    <input type="checkbox"/> Salle blanche    <input type="checkbox"/> Atmosphère de travail</p> <p><input type="checkbox"/> Rejets    <input type="checkbox"/> Autre(s) : <input type="text"/></p> <p>24- Quel budget seriez vous prêt à allouer pour l'acquisition d'un tel outil? <input type="text"/></p> <p>25-Remarques éventuelles sur cet outil : <input type="text"/></p>		<p><b>TERA ENVIRONNEMENT</b></p> <p><b>Octobre-Novembre 2006</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>SECTEURS D'ACTIVITES</th> <th>NOMBRE DE CONTACTS</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Analyse</td> <td>449</td> </tr> <tr> <td>Biologie</td> <td>148</td> </tr> <tr> <td>Chimie</td> <td>32</td> </tr> <tr> <td>Environnement</td> <td>139</td> </tr> <tr> <td>Industrie lourde</td> <td>139</td> </tr> <tr> <td>Ultra-propreté</td> <td>152</td> </tr> <tr> <td>Autre</td> <td>135</td> </tr> <tr> <td><b>TOTAL</b></td> <td><b>1194</b></td> </tr> </tbody> </table>	SECTEURS D'ACTIVITES	NOMBRE DE CONTACTS	Analyse	449	Biologie	148	Chimie	32	Environnement	139	Industrie lourde	139	Ultra-propreté	152	Autre	135	<b>TOTAL</b>	<b>1194</b>
SECTEURS D'ACTIVITES	NOMBRE DE CONTACTS																			
Analyse	449																			
Biologie	148																			
Chimie	32																			
Environnement	139																			
Industrie lourde	139																			
Ultra-propreté	152																			
Autre	135																			
<b>TOTAL</b>	<b>1194</b>																			

Figure 59 : Questionnaire DPA et répartition des envois

Cette étude de marché est encore en cours d'exploitation. Les premiers résultats aux questions posées sont présentés figure 60 et 61.

Pour la question sur l'utilité d'un outil prédictif de l'évolution chimique de l'atmosphère, 60% des personnes interrogées ont jugé utile un tel outil. Les composés qu'il semble intéressant de suivre dans un indice d'évolution de l'environnement atmosphérique sont donnés dans la figure suivante :

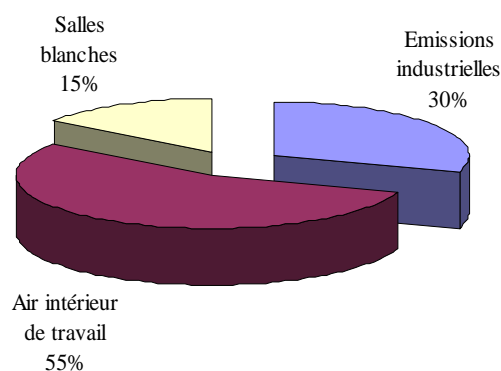




**Figure 60 : Répartition des composés en pourcentage**

La figure 60 montre que le suivi des COV et de NOx est une préoccupation des industriels.

La figure suivante montre la localisation dont les industriels désirent le contrôle de l'évolution de l'atmosphère.



**Figure 61 : Localisation pour un suivi de composés**

L'air intérieur et plus particulièrement la qualité des conditions de travail des employés, apparaissent comme un marché important qui nécessite un suivi de l'évolution de l'atmosphère. Puis viennent les rejets industriels gazeux qui sont une préoccupation environnementale.

Cette étude de marché montre que les industriels semblent intéressés et préoccupés par la qualité de l'atmosphère de travail sur site mais également la qualité des éventuels rejets atmosphériques. Aussi, il s'ouvre un véritable marché du contrôle et du suivi de la dangerosité potentielle des

environnements de travail et des atmosphères, marché qui se développera en liaison avec l'évolution des réglementations.

## *5 : Conclusion*

L'indice DPA construit dans ce travail permet d'évaluer la dangerosité d'une masse d'air mais aussi son évolution au cours du temps. Les comparaisons avec l'indice Atmo et la concentration en ozone montre sa pertinence et ses performances. Ces premiers tests montrent que l'indice apporte des informations sur la qualité future de l'air et la qualité des émissions.

Le système DPA et son indice présentent donc ainsi de grands intérêts applicatifs et commerciaux au niveau de la qualité de l'air, que ce soit en milieu urbain, à l'émission de processus industriels et en air intérieur de travail.

Il faut par contre poursuivre les tests de validation et d'évaluation des capteurs pour pouvoir effectuer des mesures directes sans passer par les analyseurs. Les tests de dégradation de l'air sont encore nécessaires pour obtenir un système définitif.



# Conclusion



---

## Conclusion Générale

L'atmosphère, initialement en équilibre chimique, se dégrade suite à l'émission de polluants tels que les COV et les NO<sub>x</sub> et à des conditions atmosphériques favorables à leur dégradation. Ce phénomène se manifeste par la formation et l'accumulation d'ozone donnant naissance à un environnement potentiellement dangereux pour les écosystèmes et les êtres humains.

L'indice Atmo et les techniques prédictives de qualité de l'air montrent leur limite en matière d'acquisitions de données et de modélisations numériques.

Le système « DPA » propose une alternative innovante pour évaluer l'évolution chimique d'un mélange gazeux et sa dangerosité potentielle sur les écosystèmes.

Ce concept se base sur la possibilité de reproduire la dégradation photochimique des COV et la formation d'intermédiaires réactionnels contribuant à la formation d'ozone par un procédé de photocatalyse sur TiO<sub>2</sub>.

La bibliographie montre qu'il existe de nombreuses similitudes entre les mécanismes réactionnels qui sont mis en place lors de la photochimie et de la photocatalyse, en particulier pour le toluène.

Un prototype de système DPA a été développé pour étudier la faisabilité d'un tel procédé de vieillissement d'une masse d'air et prédire la dangerosité potentielle d'un composé ou d'un mélange de composés émis dans l'atmosphère.

Le cahier des charges du système global réunit les contraintes liées à :

- un encombrement minimal du photoréacteur et du photocatalyseur permettant une dégradation partielle des polluants et la formation d'intermédiaires.
- un système analytique portable des composés gazeux atmosphériques dont le temps d'analyse et de réponse est réduit.
- un système de traitement de données multiples permettant le calcul de l'indice DPA.

Pour répondre à ce cahier des charges, nous avons donc développé:

- un photoréacteur de faible encombrement dont l'efficacité photocatalytique est suffisamment importante pour étudier les processus de dégradation et la formation d'intermédiaires propres aux conditions expérimentales, évitant ainsi une minéralisation complète des polluants. Le but n'est pas de mettre en place un procédé de dépollution gazeux. Le réacteur utilisé est donc un photoréacteur annulaire à film de photocatalyseur TiO<sub>2</sub> supporté travaillant à un débit de 1L.min<sup>-1</sup> d'effluent gazeux.

- un système d'analyse propre à DPA permettant d'étudier une masse d'air et d'obtenir un bilan initial et final d'un mélange gazeux. Ce système doit être de faible encombrement et permettre, avec une résolution proche des analyseurs standards, une analyse rapide de toute évolution de la composition du mélange. Dans ce développement, le système s'est basé sur l'utilisation des capteurs semi-conducteurs, commercialisés, intégrés au sein d'une cellule de mesures atmosphériques. Lors de la réalisation, il a été pensé que le système développé doit pouvoir intégrer l'ensemble des polluants qui, intervenant dans les processus photochimiques et aussi photocatalytiques, ont un impact sur la dégradation de l'atmosphère et donc sur l'augmentation de sa dangerosité. C'est à dire les COV totaux, les NO<sub>x</sub>, le CO, CO<sub>2</sub> et l'ozone.
- un système d'acquisition et de traitements de données automatiques couplés à un ordinateur portable utilisant des modules ADAM et une interface de programmation MoviconX.

Une fois la réalisation du système effectuée, il a été possible de faire les premiers tests d'évaluation.

Ces tests ont montré dans un premier temps que les capteurs et les cartes associées n'avaient généralement pas les caractéristiques et performances décrites par les constructeurs. Il s'est avéré que certains capteurs n'avaient pas de résolution suffisamment importante pour donner une réponse détectable dans nos conditions expérimentales et certains capteurs tels que le NO<sub>2</sub> n'ont donné aucune réponse.

Si les capteurs présentent aujourd'hui des imperfections de nature technique et qualitative, dans un futur proche, le développement des nanotechnologies offre l'opportunité d'avoir des systèmes d'analyses performants et peu coûteux susceptibles de remplacer les analyseurs traditionnels. La conception de ces cellules de mesures atmosphériques a permis d'effectuer une étude préliminaire et d'évaluer les possibilités futures du système d'analyse DPA. En tant que développement technique, les cellules atmosphériques représentent une réelle innovation.

La photocatalyse du toluène menée sur le système conçu a confirmé les similitudes réactionnelles existant entre la photocatalyse et la photochimie. Selon les conditions d'humidité relative, il est possible de distinguer deux processus de photocatalyse dont certains intermédiaires sont identiques. Deux réactivités sont ainsi mises en relief selon les conditions. Cette première approche a permis de

déterminer les premiers paramètres physico-chimiques communs à la photocatalyse et à la photochimie dont il faut tenir compte pour estimer la dangerosité potentielle d'une atmosphère.

Il est apparu qu'il est nécessaire d'avoir un composé de référence de la pollution qui représente le degré des émissions anthropogéniques (les NO<sub>x</sub>), un paramètre physique décrivant la capacité oxydante de l'atmosphère (la teneur en humidité relative) qui influence la formation de différentes espèces intermédiaires et réactives. Ce dernier paramètre peut correspondre à une réactivité potentielle. Il est nécessaire de déterminer un paramètre définissant la dangerosité potentielle basée sur la capacité de formation et d'accumulation d'ozone engendrée par la dégradation des COV au cours du temps.

Ces trois paramètres ont permis l'élaboration des différents termes de l'indice de Dangerosité Potentielle de l'Atmosphère.

Les premiers calculs d'indice ont montré que l'indice DPA pouvait s'appliquer à la détermination de la qualité de l'air avec un rôle prédictif. Cet indice peut de manière efficace prédire sur une heure l'évolution chimique du mélange atmosphérique. Les mesures effectuées à l'émission et le calcul d'indice associé donnent une nouvelle approche à l'estimation de la qualité de nos rejets de polluants.

Cet indice peut ainsi devenir une référence en terme d'évaluation de l'innocuité chimique d'émissions. Il apporte aussi une réponse en terme de développement durable.

Mais comme il a été présenté précédemment, il reste encore de nombreux travaux et études à réaliser pour valider le système et l'indice DPA. Ce travail reste une étude de faisabilité, l'indice DPA est actuellement encore théorique et nécessite des études complémentaires pour une validation définitive et une évolution technologique des capteurs.

Ces résultats nous amènent aux perspectives de travail :

Il est nécessaire dans un premier temps de poursuivre les tests de photocatalyse avec différentes familles de COV et continuer à démontrer les similitudes de réactivité entre photochimie et photocatalyse.

Il faut tester de nouveaux capteurs mis sur le marché qui permettront des applications directes dans différents environnements comme les capteurs SO<sub>2</sub> et IR de City technology. Les capteurs à cellules IR semblent présenter des caractéristiques de sensibilité et de sélectivité meilleurs que les capteurs



sélectionnés. Cela permettra d'améliorer les performances des cellules atmosphériques et de devenir un instrument analytique peu coûteux.

Le système d'acquisition et de traitement de données est pratiquement opérationnel. Il reste à intégrer les étalonnages ainsi que le calcul de l'indice DPA. Le calcul direct de l'indice rendra le système autonome.

La relation permettant le calcul de l'indice doit cependant offrir la possibilité d'intégrer de nouveaux paramètres tels que la concentration d'autres composés. Par exemple, les données de CITEPA pour l'évaluation des émissions par secteur d'activité tiennent compte des SOx. Il serait donc normal de tenir compte de ce composé.

Il faut donc réaliser des systèmes DPA spécifiques à des environnements et dont les fonctions sont variables. Le système peut alors être développé et commercialisé comme outil purement analytique ou un système analytique et prédictif.

Ce sujet présente donc de nombreuses perspectives scientifiques et commerciales.

# Annexes



## **Annexe I :**

### **Les réseaux de surveillance dans le monde**

#### **Europe :**

Le constat du réchauffement de la planète et les accords de Kyoto ont lancé la démarche environnementale au travers du monde, malgré quelques dissensions tel que les USA. Les conférences qui ont suivi à La Hayes en 2000, Bonn et Marrakech en 2001 ont eu pour but de poursuivre et faire survivre le protocole de Kyoto sans aboutir à de grandes décisions. La politique mondiale vis à vis de l'environnement reste donc dans ce cadre l'affaire personnelle des pays et communautés. Dans ce cadre, l'union européenne s'est lancée dans une politique environnementale forte tentant de rallier l'ensemble des pays européens et d'obtenir une cohésion sur ce sujet préoccupant qui est la qualité de vie de leur population. Malheureusement, les directives européennes restent encore peu appliquées au sein de la communauté même si ces dernières tendent à respecter le protocole de Kyoto et à lancer un véritable programme de développement durable pour la qualité de l'air européen:

Directive [96/62/CE](#) du Conseil, du 27 septembre 1996, concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant. La proposition détermine des méthodes et des critères pour l'évaluation des concentrations et du dépôt des substances visées et garantit que des informations adéquates sont obtenues et mises à disposition du public.

Procédure de codécision ([COD/2003/0164](#)) en 2003 et de Règlement (CE) n° [1882/2003](#)

Décision [97/101/CE](#) du Conseil, du 27 janvier 1997, établissant un échange réciproque d'informations et de données provenant des réseaux et des stations individuelles mesurant la pollution de l'air ambiant dans les États membres

Directive [1999/30/CE](#) du Conseil, du 22 avril 1999, relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant. Cette directive jette les bases d'une stratégie commune visant à définir et fixer des objectifs concernant la qualité de l'air ambiant.

Communication de la Commission, du 4 mai 2001, le programme "Air pur pour l'Europe" (CAFE): vers une stratégie thématique de la qualité de l'air. Cette communication est très importante car elle reflète la volonté de l'UE à s'impliquer dans le protocole de Kyoto à son échelle.

Directive [2001/81/CE](#) du Parlement européen et du Conseil, du 23 octobre 2001, fixant les plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques.

L'Europe ne possède pas de réseau homogène de surveillance de qualité de l'air. Les politiques environnementales des pays sont très différentes.

### **L'indice ATMO français :**

Les concentrations moyennes journalières des différents composés sont relevées et classées sur une échelle (spécifique à chaque polluant) comportant 10 intervalles de concentrations dont certains correspondent aux seuils de la procédure d'alerte. Ce classement permet de déterminer, pour chacun des quatre polluants, un indice de pollution du jour. Quatre sous-indices ATMO pour SO<sub>2</sub>, PM10, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> sont ainsi obtenus (Tableau 38) (Arrêté du 22 juillet 2004 relatif aux indices de la qualité de l'air, Journal officiel de république française 2004 48-119):

Sous-indices	SO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup>	NO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup>	O <sub>3</sub> µg/m <sup>3</sup>	PM10 µg/m <sup>3</sup>
1	0-39	0-29	0-29	0-9
2	40-79	30-54	30-54	10-19
3	80-119	55-84	55-84	20-29
4	120-159	84-109	84-109	30-39
5	160-199	110-134	110-134	40-49
6	200-249	135-164	135-164	50-64
7	250-299	165-199	165-199	65-79
8	300-399	200-274	200-274	80-99
9	400-499	275-399	275-399	100-124
10	>=500	>=400	>=400	>=125

**Tableau 39 : Sous-indices mis en place par l'Arrêté du 22 juillet 2004**

La valeur des sous-indices est déterminée respectivement à partir de la moyenne des maxima horaires de concentrations prises pour le SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> sur l'ensemble des sites pris en compte et de la moyenne des moyennes des concentrations journalières pour les particules PM10 sur l'ensemble des sites pris en compte. L'indice ATMO est la valeur la plus élevée des quatre sous-indices par jour, il est alors possible pour les citoyens d'être informés sur la qualité de l'air par le biais de bulletins régionaux d'information.

Indice ATMO	Pollution de l'air
1 Très bon	Très faible
2 Très bon	
3 Bon	Faible
4 Bon	
5 Moyen	Moyenne
6 Médiocre	
7 Médiocre	Importante
8 Mauvais	
9 Mauvais	Très importante
10 Très mauvais	

**Tableau 40 : Indices ATMO**

De plus l'union européenne a mis en place des seuils d'information et de recommandation et des seuils d'alertes pour certains composés. Ces seuils restent basés sur des recommandations de l'OMS prenant en compte les données toxicologiques et récemment l'impact de la pollution sur l'environnement décrits dans le tableau suivant :

Po	Polluants	Seuil d'information et de recommandation	Seuil d'alerte
	SO <sub>2</sub>	300 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire	500 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire pendant 3 heures consécutives
	NO <sub>2</sub>	200 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire	200 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire 400 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire 200 µg/m <sup>3</sup> si la procédure d'information a été dépassée la veille et s'il y a un risque de dépassement pour le lendemain
	O <sub>3</sub>	180 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire	240 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire, déclenchant des mesures en cas de dépassement pendant 3 heures consécutives.

**Tableau 41 : Seuil d'information, de recommandation et d'alerte**

Le réseau de la surveillance de la qualité de l'air français est l'un des plus développé.

### **USA : US Environmental Protection Agency**

Les Etats-Unis ont mis en place depuis 1970 un réseau de surveillance de la qualité de l'air sur l'ensemble de leur territoire géré par l'US Environmental Protection Agency (EPA). L'agence a été mise en place en 1970 et emploie 18000 personnes. La mission de l'agence de protection de l'environnement est de protéger la santé humaine et l'environnement et d'informer sur la qualité de l'air via l'indice AQI (Air Quality Index).

Les effets sur la santé correspondent à un impact ponctuel à court terme allant de quelques heures ou jours après la respiration de l'air pollué.

L'EPA calcule l'AQI pour cinq polluants principaux d'air: O<sub>3</sub>, PM, CO, SO<sub>x</sub> et NO<sub>2</sub>.

Pour chacun de ces polluants ont été établis des standards nationaux de qualité d'air pour protéger la santé publique. Le principe reste donc identique à celui de l'indice ATMO.

La valeur communiquée de l'AQI sera celle qui est la plus importante des cinq indices. Les communiqués de presse ne se font que dans des villes de plus de 350000 habitants. Si localement, les valeurs AQI dépassent les seuils réglementaires, une communication est effectuée pour avertir les personnes sensibles. Le site internet de l'EPA permet d'avoir accès aux données de l'AQI sur l'ensemble du réseau américain.

Les valeurs de l'AQI fonctionnent avec une échelle de 0 à 500. Plus la valeur d'AQI est haute, plus le niveau de la pollution atmosphérique est grand. L'impact sanitaire sera donc d'autant plus important (tableau 42).

Indice AQI	Qualité de l'air	Code de couleur	Significations et impacts sur la santé
0-50	Bonne	Verte	La qualité de l'air est satisfaisante, il y a pas d'effets de de la pollution
51-100	Modérée	Jaune	La qualité d'air est acceptable. Cependant, quelques polluants peuvent avoir un effet sur un nombre restreint de personnes
101-150	Mauvaise	Orange	Seules les personnes sensibles ressentent les effets de la pollution
151-200	Malsaine	Rouge	Tout le monde ressent la pollution et ses effets. Les personnes sensibles sont en danger
201-300	Très malsaine	Pourpre	Alerte de santé 1
301-500	Dangereuse	Marron	Alerte de santé 2

**Tableau 42 : Définition des indices AQI**

Les USA ont mis en place des modèles prédictifs de pollution locale et nationale intégrant les paramètres climatiques : T°, H%, pression et vent. Ces modèles prennent en compte notamment les phénomènes de dispersion atmosphérique.

### **L'indice API (Air Pollution Index) anglais :**

Si l'Allemagne et la France possèdent un indice atmosphérique identique, ce n'est pas le cas de l'Angleterre dont l'indice correspond au couplage du système américain et français. Les normes atmosphériques s'alignent sur les directives européennes. Leur indice se nomme API (Air Pollution Index), il couple degré de pollution et impact sur la santé. Le calcul de l'indice reste le même que pour l'indice ATMO mais avec la prise en compte de la teneur en CO. L'échelle va de 1 à 10 fragmentée en quatre parties permettant aussi une évaluation de l'impact de la pollution sur la santé. De même que pour le calcul de l'indice ATMO, l'indice API est déterminé à partir de quatre sous-indices (tableau 42).

Sous-indice	SO <sub>2</sub>		NO <sub>2</sub>		O <sub>3</sub>		CO		PM10
	µg/m <sup>3</sup>	ppb	µg/m <sup>3</sup>	ppb	µg/m <sup>3</sup>	ppb	mg/m <sup>3</sup>	ppm	
1	0-88	0-32	0-95	0-49	0-32	0-16	0-3.8	0-3.2	0-16
2	89-176	33-66	96-190	50-99	33-66	17-32	3.9-7.6	3.3-6.6	17-32
3	177-265	67-99	191-286	100-149	67-99	33-49	7.7-11.5	6.6-9.9	33-49
4	266-354	100-132	287-381	150-199	100-126	50-62	11.6-13.4	10-11.5	50-57
5	355-442	133-166	382-477	200-249	127-152	63-76	13.5-15.4	11.6-13.2	58-66
6	443-531	167-199	478-572	250-299	153-179	77-89	15.5-17.3	13.3-14.9	67-74
7	532-708	200-266	573-635	300-332	180-239	90-119	17.4-19.2	15-16.5	75-82
8	709-886	267-332	636-700	333-366	240-299	120-149	19.3-21.2	16.7-18.2	83-91
9	887-1063	333-399	701-763	367-399	300-359	150-179	21.2-23.1	18.3-19.9	92-99
10	>1064	>400	>764	>400	>360	>180	>23.2	>20	>100



Pollution de l'air	Indice	Effets sur la santé
Faible	1	Les effets sont peu susceptibles d'être ressentis par les individus même s'ils sont sensibles aux polluants de l'air.
	2	
	3	
Modérée	4	De faibles effets peuvent être ressentis par les individus sensibles, mais il n'est pas nécessaire de déclencher des actions de préventions.
	5	
	6	
Importante	7	Des effets significatifs peuvent être ressentis par les personnes sensibles. La première mesure de prévention est de ne pas circuler en zone polluée et de soulager l'asthme avec un inhalateur.
	8	
	9	
Très importante	10	Les effets subis pour le niveau « important » peuvent empirer.

**Tableau 43 : Indice API**

Il est possible de remarquer que les seuils retenus pour le NO<sub>2</sub> sont supérieurs à ceux définis dans l'indice ATMO et AQI.

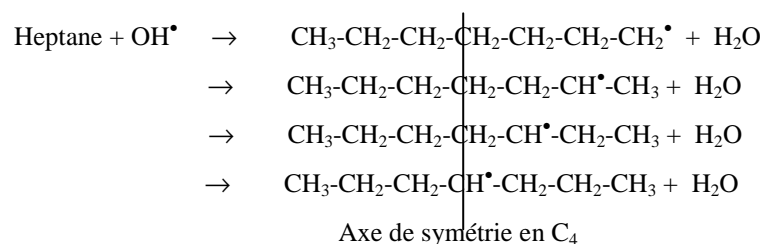
L'Angleterre n'a par ailleurs pas mis en place de système de communication et d'informations hormis un site internet sur lequel sont disponibles les concentrations en polluants.

## Annexe II :

### Photochimies de l'heptane, de l'isoprène, de l' $\alpha$ -pinène, du benzaldéhyde et du formaldéhyde

#### *Photochimie des alcanes : l'heptanes*

Les alcanes sont moins réactifs avec  $\text{OH}^\bullet$  que les aromatiques. Ils suivent le schéma réactionnel présenté au paragraphe 2.2.4 (réaction 21). L'heptane est assez représentatif des alcanes émis. Par sa géométrie et son axe de symétrie en  $\text{C}_4$ , l'heptane forme, lors de l'attaque par le radical  $\text{OH}^\bullet$ , quatre intermédiaires différents propres à la photochimie de l'ensemble des alcanes :



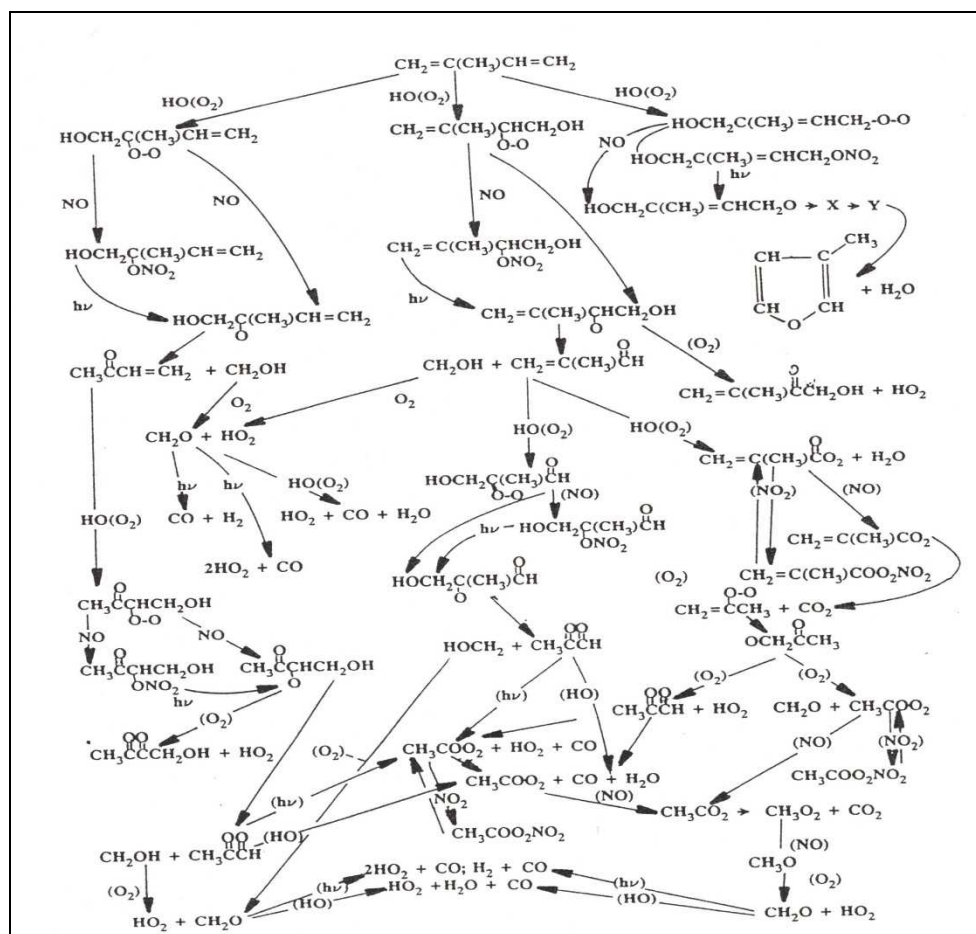
#### Réaction 21 : Addition de $\text{OH}^\bullet$ sur l'heptane

Au cours de l'addition du dioxygène, chaque alcoyle réagit pour former un radical peroxy qui lui est spécifique. La réduction de ces peroxy par NO conduit à la formation de radicaux alcoyles. A partir de ces radicaux, il existe une compétition entre deux processus, la réaction avec  $\text{O}_2$  et la réaction de scission monomoléculaire du radical alcoyle<sup>136</sup>. Cette compétition mène à la formation de composés carbonylés de 1 à 4 atomes de carbone.

#### *Photochimie de l'isoprène et d'un terpène :*

##### A) Le cas particulier de l'isoprène

L'isoprène est le seul hémiterpène (Terpène de cinq carbones) présent dans l'atmosphère. Sa réactivité complexe, comme l'a montré Miyoshi<sup>49</sup> en 1994, fait de ce composé un cas particulier.

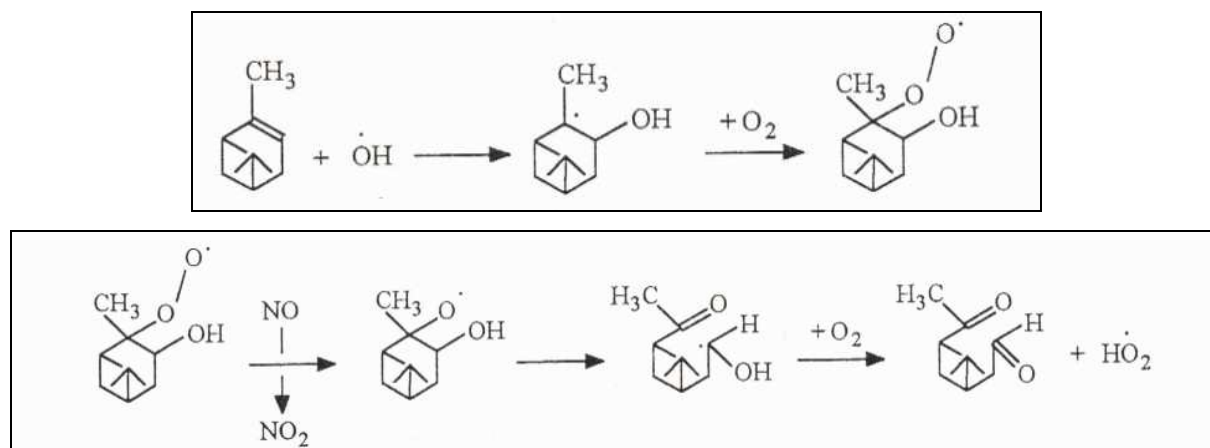


Réaction 22 : Photochimie de l'isoprène (Miyoshi, 1994)

Ce schéma réactionnel montre la complexité de la réactivité de l'isoprène et les multiples chemins réactionnels menant aux différents intermédiaires formés.

### B) Le cas de l' $\alpha$ -pinène

Les groupements alcènes de l' $\alpha$ -pinène sont, comme l'a montré Hatakeyamas<sup>137</sup>, très réactifs avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Cette addition radicalaire est suivie de l'attaque du dioxygène sur la fonction hydroxyle formant un peroxyde qui réagit en présence de  $\text{NO}$ .



### Réaction 23 : Photochimie de l' $\alpha$ -pinène (Hatakeyamas, 1991)

Ces enchaînements de réactions mènent à la formation du pinoaldéhyde. En 1992, Grosjean<sup>50</sup> montre que ce composé est très réactif avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . En 2005, Librando<sup>138</sup>, en suivant la réactivité générale des COV, montre qu'il y a formation de formaldéhyde, d'acétone, de glyoxal et de PAN.

La constante de vitesse de l' $\alpha$ -pinène confirme sa forte réactivité.

#### *Photochimie des composés carbonylés : Le formaldéhyde et le benzaldéhyde*

L'ensemble des COV abordés précédemment, soumis à la succession des réactions atmosphériques, tend à former majoritairement des composés carbonylés. Ces composés sont photolysables (à partir de 320 nm), mais aussi dégradables par l'addition des radicaux hydroxyles.

#### **A) Le cas du formaldéhyde**

La photochimie de chaque famille de COV mène à la formation de formaldéhyde. La photolyse de ce composé est d'une part une source additionnelle de radicaux (paragraphe 2.2.2) et d'autre part, un composant dont la réactivité avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et le NO est importante. Il conduit essentiellement à la formation de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{NO}_2$ , ce dernier provoquant l'accumulation d'ozone.

Si suite à une recombinaison entre deux molécules, il se forme un aldéhyde de plus de 2 atomes de carbone, il y a formation de PAN par addition de NO et réduction progressive de la chaîne carbonée.

---

## B) Le cas du benzaldéhyde

Clifford<sup>51</sup> montre l'importance que prennent les aldéhydes aromatiques, en particulier du benzaldéhyde, dans les processus radicalaires photochimiques atmosphériques. Mellouky<sup>52</sup> et Le Bras montrent que la réaction de photolyse du benzaldéhyde dans l'air pour conduire à la formation de benzène, n'est pas prioritaire par rapport à la réaction d'addition des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et des  $\text{NO}_x$  qui génèrent du formaldéhyde, de l'acétone et du PAN.

En 2000, Atkinson<sup>139</sup> dans son bilan sur la réactivité des COV atmosphériques, précise que le benzaldéhyde est très réactif avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et possède une durée de vie de 19 heures.

## **Annexe III :**

### **Photocatalyses de l'heptane, de l'isoprène, de l' $\alpha$ -pinène et du butyraldéhyde**

#### ***Photocatalyse d'un alcane : l'heptane***

La photocatalyse des chaînes d'hydrocarbures linéaires reste simple. En 2001, Muggli<sup>140</sup> réalise la photocatalyse de l'heptane et d'autres alcanes. Il utilise du TiO<sub>2</sub> (P-25 Degussa) avec et sans addition de sulfate. Il constate la forte production de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, mais aucune présence d'intermédiaires de photocatalyse dans la phase gaz ou adsorbés sur le support.

Dans l'étude de Muggli, les chaînes carbonées se minéralisent entièrement, il faut préciser que l'adjonction de sulfate au catalyseur le rend plus efficace et évite sa désactivation.

#### ***Photocatalyse d'un hémiterpène et d'un terpène : isoprène et $\alpha$ -pinène***

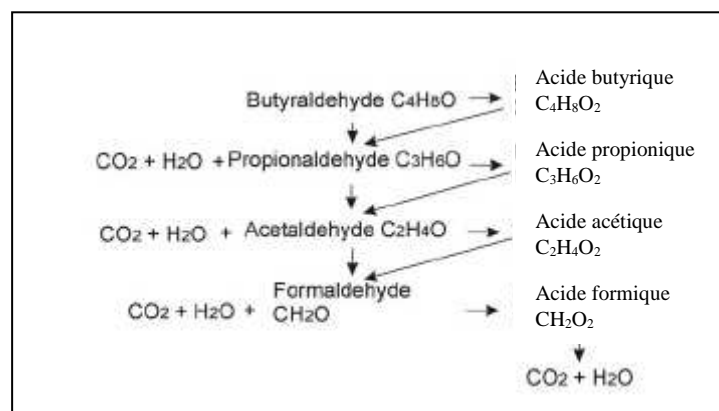
Au cours de ses études en chambre de photocatalyse de 1997, Isidorov<sup>78</sup> essaie d'évaluer les intermédiaires de l'isoprène et de différents terpènes en phase gaz, lors de leur photocatalyse sur TiO<sub>2</sub> mélangé à des particules désertiques ou volcaniques.

Il montre que ces composés s'adsorbent à la surface du catalyseur et disparaissent rapidement. Sans décrire de processus précis de dégradation, il montre que l'isoprène génère majoritairement du CO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>O et de l'acétone, et des composés traces comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le méthylacroléine, le méthyl vinyl cétone et des méthyl butanones. Les terpènes ne sont pas oxydés complètement.

#### ***Photocatalyse de composés carbonylés : Les aldéhydes***

Ye et Chen<sup>141</sup> exposent, en 2006, la photoxydation des aldéhydes sur un gel de TiO<sub>2</sub>. Leur étude utilise un réacteur tubulaire (diamètre=55 mm, L=120 mm) composé de fibres optiques enduites par du TiO<sub>2</sub> LUAG2. La concentration du composé en entrée de réacteur varie de 30-243 ppm. Les taux de dégradation observés vont de 50 à 90%. Les deux scientifiques montrent que les composés formés s'adsorbent sur le catalyseur. L'analyse des intermédiaires se fait par désorption thermique du support (350 K). Ici encore les conditions expérimentales sont importantes et en particulier la nature du catalyseur (la taille des grains du LUAG2 de l'ordre du nanomètre, cette dernière varie

selon l'origine du  $\text{TiO}_2$ ) et de sa température. Ils réussissent ainsi à mettre en place la voie de photodégradation du butyraldéhyde.



#### Réaction 24 : Photocatalyse du butyraldéhyde ( Ye et Al., 2006)

Dans ce schéma réactionnel, il y a l'apparition de formaldéhyde qui, selon les conditions expérimentales de Ye, est dégradé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . De plus, il souligne l'affinité particulière des ces composés avec le catalyseur  $\text{TiO}_2$ , les importants phénomènes d'adsorption-dégradation et les conditions telles que la température qui ne permet pas la désorption de ces composés. Il précise qu'un catalyseur dopé au platine limite ces phénomènes de rétention

Si Ye constate que les aldéhydes s'adsorbent fortement sur le catalyseur et peuvent le désactiver. Blount<sup>142</sup>, en 2001, a effectué des travaux similaires sur la dégradation du toluène et les phénomènes de rétention de certains intermédiaires. Pour évaluer ces composés, Blount travaille sur une photocatalyse à haute température sur  $\text{TiO}_2$  avec un réacteur annulaire de 1 mm d'encombrement enduit du mélange  $\text{Pt} / \text{TiO}_2$  (P-25 Degussa, taille des grains de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), une enveloppe secondaire et un liquide caloporteur permettant la montée rapide en température du photoréacteur. Pour étudier les phénomènes d'adsorption et désorption au niveau du catalyseur, le toluène est marqué en  $\text{C}^{13}$  au niveau du groupement méthyl. Ces conditions expérimentales permettent d'étudier la photocatalyse de l'un de ses intermédiaires: le benzaldéhyde qui conduit à la formation du toluène, du benzène, du méthylcyclohexane ainsi que du  $\text{CO}_2$ .

## **Annexe IV :**

### **Introduction sur les capteurs**

De façon pratique, il est connu depuis très longtemps (années 50) que les oxydes métalliques peuvent présenter des variations de leurs propriétés semi-conductrices en fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. L'utilisation d'oxydes métalliques comme matériaux sensibles aux gaz a été introduite dans les années 60 et 70 par les chercheurs Japonais. En 1962, Seiyama<sup>143</sup> montrait que les variations de résistance électrique d'un film de ZnO permettaient de détecter des gaz réducteurs et Taguchi<sup>144</sup>, en 1972, proposait le premier capteur de gaz à base d'une céramique poreuse de SnO<sub>2</sub>. C'était la naissance de la technologie des détecteurs Semi-conducteur à Oxydes de Métal Mélangés (MMOS : Mixed Metal Oxyde Semi-conducteur). Cette propriété est alors exploitée commercialement que pour quelques semi-conducteurs dont on peut aisément mesurer une variation de résistivité (ou conductivité), résistance ou magnitude. Ainsi, les oxydes utilisés pour les capteurs MMOS sont Cr<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> et du SnO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, de très nombreux matériaux semi-conducteurs ont été étudiés et utilisés pour la réalisation de détecteurs de gaz. Les oxydes métalliques constituent évidemment la grande majorité de études réalisées depuis une vingtaine d'années. Cela va des oxydes simples tels que NiO, ZnO, MgO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, .....jusqu'aux composés à structure complexe comme certains oxydes ternaires, les perovskites et les matériaux piezoélectriques.

#### **Processus généraux des semi-conducteurs**

Le processus général de détection d'un gaz par un capteur MMOS et les principaux phénomènes propres aux oxydes métalliques sont exposés par Pijolat<sup>113</sup> de la manière suivante:

Le gaz à détecter s'adsorbe à la surface de l'oxyde où réagit avec des espèces pré adsorbées (essentiellement les espèces oxygénées) sur l'oxyde, ceci entraîne une variation de la charge de la surface, qui est convertie en variation de résistance électrique du matériau. La reconnaissance des gaz est assurée par l'ensemble des processus chimiques de surface et plus spécifiquement par les sites d'adsorption et de réactions qui jouent le rôle de récepteurs des gaz. D'un autre côté, la conversion d'une telle interaction en variation de signal électrique est assurée par un processus physique lié au transport des électrons.



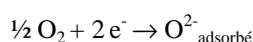
Pijolat<sup>113</sup> récapitule les différents processus physico-chimiques intervenant lors de la détection de gaz par des semi-conducteurs.

#### **-Caractère semi-conducteur :**

Les Oxydes métalliques peuvent présenter au niveau de leur formule générale MO (M(métal)O(xygène)) un écart à la stœchiométrie. Cet écart, lié à la présence de défauts ionisés du réseau cristallin de l'oxyde métallique, peut se traduire par des lacunes anioniques ou cationiques interstitiels qui libèrent des électrons positivement ou négative conférant ainsi un caractère semi conducteur. Il y a ainsi des matériaux dits de « type-n » (lacunes cationiques) et d'autres de « types -p » (lacunes anioniques). Selon la nature des défauts prédominants dans le solide, on peut retrouver les quatre formes d'oxydes suivantes:  $M O_{1+x}$ ,  $M_{1+x}O$ ,  $MO_{1-x}$ ,  $M_{1-x}O$  (M=métal, O=oxygène, x=écart à la stœchiométrie).

#### **-Réaction d'oxydo-réduction sur un semi-conducteur « type-n » :**

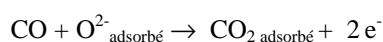
$SnO_2$  présente une tendance à être sous stœchiométrique en oxygène ( $SnO_{2-x}$ ). Les réactions se produisant à sa surface qui conduisent à la détection d'un gaz sont les suivantes : l'adsorption d'oxygène sur un semi-conducteur de type-n comme le  $SnO_2$  puis un transfert électronique vers les molécules adsorbées et par suite à une diminution de la conductivité électrique. Ceci peut s'écrire selon l'équilibre :



#### **Réaction 25 : Transfert électronique de $O_2$ sur un Semi-Conducteur (SC)**

L'influence des autres gaz peut alors se traduire par deux effets majeurs. D'une part, par transfert direct de charge suite à l'adsorption comme décrit précédemment, mais aussi par réaction chimique avec les espèces préadsorbées, en particulier les espèces oxygénées. Les réactions mises en jeu sont essentiellement des réactions d'oxydo-réduction. En reprenant l'exemple d'un semi-conducteur de type n comme  $SnO_2$ , l'action des gaz peut être schématisée comme suit :

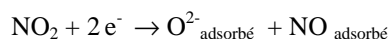
-Avec un gaz réducteur comme CO :



#### **Réaction 26 : Réaction d'oxydation au sein d'un SC**

Ce qui entraîne une augmentation de conductance électrique.

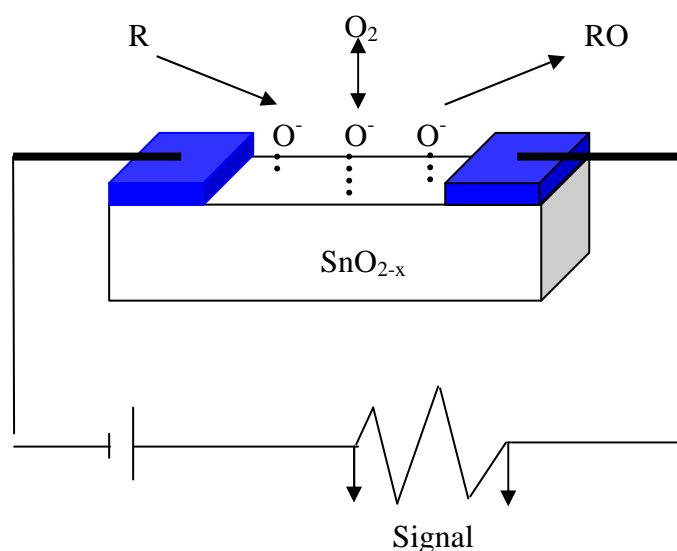
-Avec un gaz oxydant comme  $\text{NO}_2$  :



### Réaction 27 : Réaction de réduction au sein d'un SC

Ce qui entraîne une diminution de conductance électrique, et en terme de zone de charge d'espace, cela se traduit par une augmentation de la largeur de la zone désertée en électrons.

Le fonctionnement global d'un capteur gaz à base d'oxyde métallique tel que  $\text{SnO}_2$  peut ainsi être schématisé selon la figure suivante :



**Figure 62 : Schéma de fonctionnement d'un capteur  $\text{SnO}_2$ : réactions d'oxydo-réduction avec les espèces oxygénées de surface (Pijolat, 2003)**

### -Effet de la taille des grains du semi-conducteur :

Les phénomènes vus précédemment décrivent une conductivité de surface, par opposition à celle de volume. Les semi-conducteurs peuvent être comparés à des monocristaux (très rare) ou à des polycristaux (la plupart des SC). Dans le cas des monocristaux, il existe des phénomènes de résistance de surface et, en parallèle, de volume. Les phénomènes de résistance des polycristaux sont beaucoup plus complexes et sont liés à la taille des grains composant le matériau. Si les grains sont inférieurs à 2 fois la longueur de la zone de charge (zone n ou p) défini par  $L_d$  (longueur de Debye), l'ensemble des grains autour de cette zone sera influencé par la charge. Par exemple, le

$\text{SnO}_2$  possède une taille de grains inférieure à  $L_d$ . En présence d'oxygène, le  $\text{SnO}_2$  devient complètement isolant suite à l'action d'un gaz réducteur, il redevient conducteur.

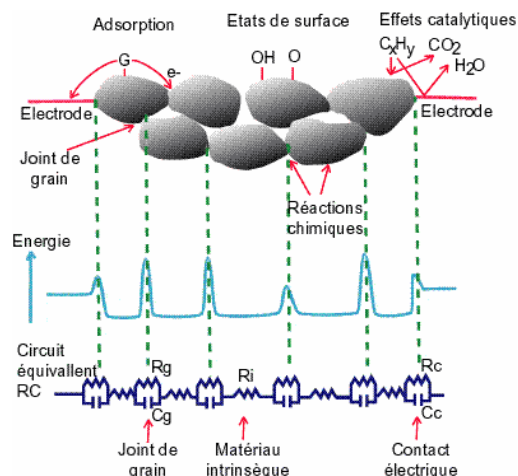
Ainsi, selon la qualité des grains et de leur espacement (qui doit lui-aussi être inférieur à  $2 L_d$ ), l'intervention d'un gaz réducteur ou oxydant va modifier de façon considérable la conductance du matériau. Cette propriété est l'une des plus importantes. Elle décrit **la sensibilité** du SC.

Cette propriété, qui fait tout l'intérêt des capteurs, a une conséquence directe sur les deux autres caractéristiques fondamentales des capteurs : **la sélectivité et la réversibilité**.

En effet, la grande sensibilité de ces SC va entraîner une faible sélectivité mais aussi une saturation du matériau. Pour éviter cela, le matériau doit être chauffé à 300-500°C. Le chauffage conditionne la vitesse de réaction des gaz, le temps de réponse et la réversibilité des capteurs. Aussi, on comprend que le développement technologique de ces derniers reste très complexe. Pour augmenter la sélectivité, les SC vont être couplés à des membranes ou polymères qui vont piéger les gaz interférents, on parle alors de capteurs électrochimiques.

Si la partie précédente décrit la partie réceptrice d'un capteur et le rôle que joue le SC, il ne faut pas négliger la partie transduction du capteur.

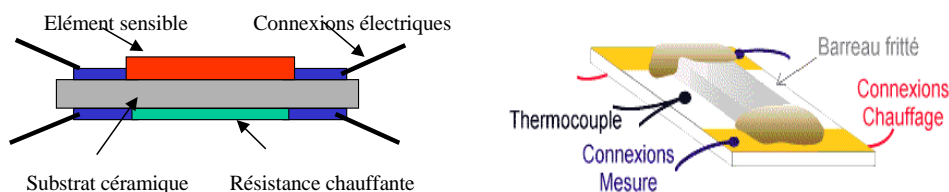
Ainsi l'enjeu du développement final d'un capteur sera la mesure de la conductivité de son matériau, c'est à dire d'un polycristal. Pour cela il faut travailler le SC sous forme de céramique ou couche mince et disposer des électrodes et une résistance chauffante. Le système ainsi composé peut être comparé à un couplage de parties résistives (la couche mince ou céramique composée de grains de SC et de joints entre, les connexions SC/électrodes) où ont lieu différents processus physico-chimiques agissant sur la conductivité électrique (figure 63).



**Figure 63 : Phénomènes agissant sur la conductivité électrique dans un matériau poly-cristallin (Vittori, 2003)**

La mesure électrique décrit alors la résistivité globale du système Grains/interstices/électrodes.

Pour terminer, la conception de tels capteurs nécessite des techniques de sérigraphie coûteuse pour aboutir à des éléments de faible encombrement. Les capteurs peuvent être schématisés ci-dessous :



**Figure 64 : Coupe longitudinale et plongeante d'un capteur sérigraphié**

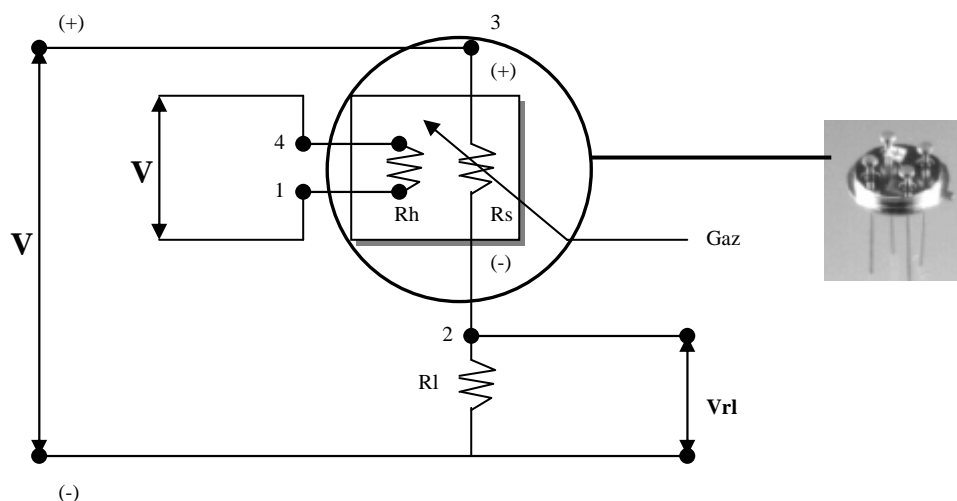
## Annexe V :

### Les capteurs commerciaux

#### Les capteurs semi-conducteur SnO<sub>2</sub> type TAGUCHI de FIGARO Inc.

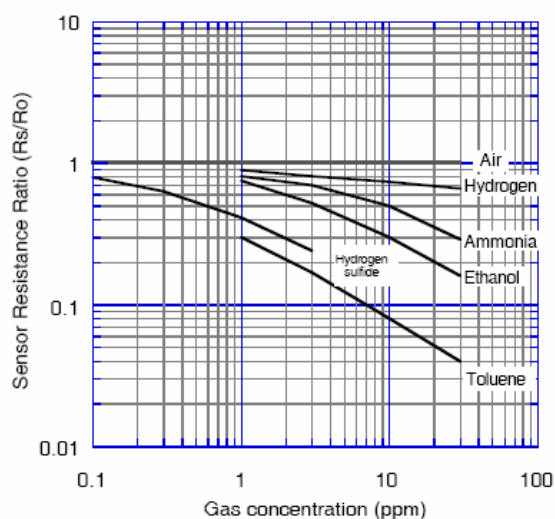
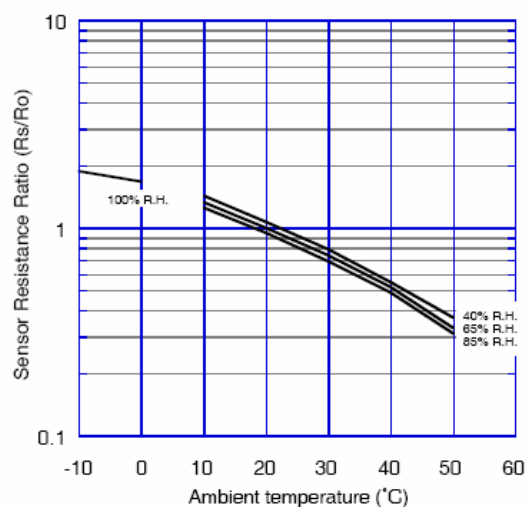
##### *Présentation et caractéristiques principales du TGS 2602*

Le TGS 2602 est un capteur de type semi-conducteur TAGUCHI. Ce capteur a été développé pour détecter de faible teneur de COV dans l'air ambiant. Conçu par la firme FIGARO, l'élément sensitif ou « senseur » est composé d'une couche de SnO<sub>2</sub> sur substrat d'alumine comportant une résistance chauffante. Lors du passage d'un composé détectable, la conductivité du capteur va augmenter selon la concentration du composé. Un circuit électronique (Figure 63) permet de convertir la conductivité en un signal électrique correspondant à la concentration.



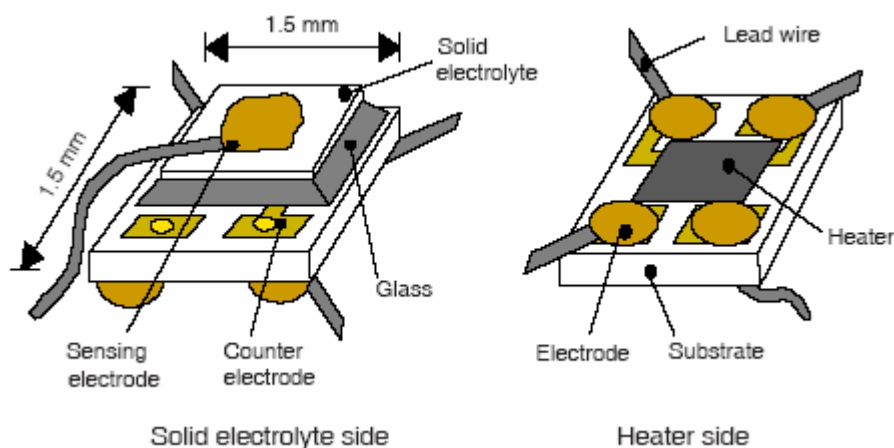
**Figure 65 : Circuit électrique TGS 2602**

La variation de la résistance  $R_s$  est fonction de l'adsorption des gaz à détecter par la partie sensitive du capteur. Cette résistance décrit la conductivité. La conductivité initiale du capteur, sans composés, est donnée par  $R_o$ . Le rapport  $R_s/R_o$  permet de connaître le facteur de réponse du capteur. La firme FIGARO a évalué ainsi la réponse du capteur avec différentes conditions de concentrations, de composés et d'expérimentation (température et humidité) (figure 66 : Figaro engineering REV : 09/01). La firme a établi une gamme de mesure allant de 1-10 ppm pour les contaminants atmosphériques tels que les COV (Figaro engineering REV : 09/01).

**Sensitivity Characteristics:****Temperature/Humidity Dependency:****Figure 66 : Figaro engineering REV : 09/01**

### ***Présentation et caractéristiques principales du TGS 4161***

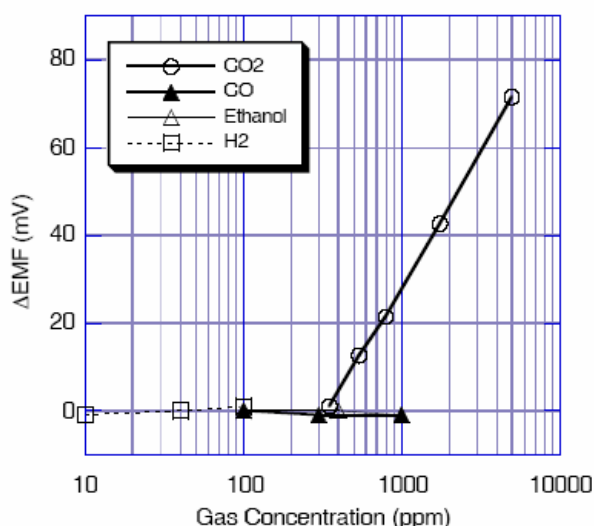
Le capteur TGS 4161 est un capteur semi-conducteur fabriqué par la firme FIGARO pour la détection du  $\text{CO}_2$ . Ils sont basés sur le même principe de fonctionnement que le TGS 2602. Seul la partie sélective change. Ici, l'élément sensitif est un électrolyte solide (non spécifié) entre deux électrodes (Schéma REV 04/03).

**Figure 67 : Figaro engineering REV : 04/03**

Cet élément étant sensible à d'autres gaz (non spécifiés par FIGARO) s'est vu adjoindre une couche de zéolite qui adsorbe ces composés interférents. Le signal peut être là aussi récupéré par un circuit électrique. Nous avons préféré utiliser une carte électronique développée par FIGARO, permettant la mise sous tension des résistances du capteur, une calibration électronique de ce dernier et une lecture d'un signal de sortie sensé être précalibrée.

De-même que pour le TGS 2602, La firme FIGARO a évalué la réponse du capteur avec différentes conditions de concentrations, de composés et d'expérimentation (température et humidité). Ils ont établis une gamme de mesure allant de 350 à 1000 ppm pour le TGS 2602 (figure 68 : Figaro engineering REV : 04/03).

Sensitivity Characteristics:



Humidity Dependency:

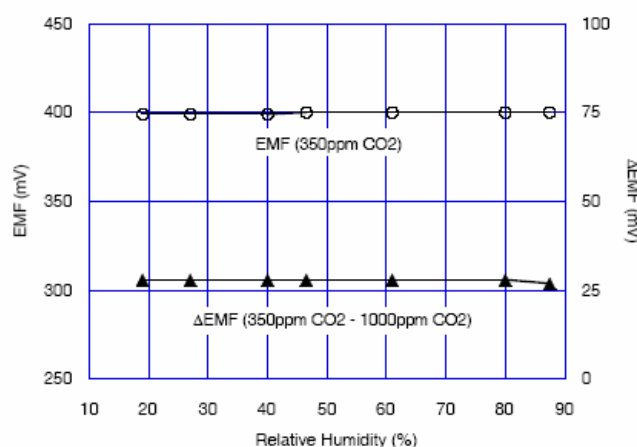


Figure 68 : Figaro engineering REV : 04/03

### Les capteurs électrochimiques SENSORIC :

La firme Sensoric donne peu de détails sur leurs capteurs. Ils précisent les gammes de mesures des cartes plus capteurs et des protocoles de connectivité et alimentation pour les lectures et étalonnages. Les membranes chimiques de détection sont non-spécifiées et les requêtes d'information qui leur ont été envoyées n'ont eu aucune réponse.

# Références





---

## Table des références

---

- <sup>1</sup> Wayne R. P., Atmospheric chemistry: the evolution of our atmosphere, Journal of Photochemistry and Photobiology, 62, 379-396, 1992.
- <sup>2</sup> Wayne R. P., Chemistry of atmospheres, Clarendon Press, Oxford 2<sup>ème</sup> édition, 1991.
- <sup>3</sup> Marinoni A., Laj P., Deveau P-A., Marino F., Ghermandi G., Aulagnier F., Cachier H., Physicochemical properties of fine aerosols at Plan d'Aups during ESCOMPTE, Atmospheric Research, 74, 565-580, 2005.
- <sup>4</sup> Alvim-Ferraz M.C.M., Sousa S.I.V., Pereira M.C. and Martins F.G., Contribution of anthropogenic pollutants to the increase of tropospheric ozone levels in the Porto Metropolitan Area, Portugal since the 19th century, Environmental Pollution, 140, 516-524, 2006.
- <sup>5</sup> Masclet P., La pollution atmosphérique : Causes, conséquences, solutions et perspectives, Cours DEA CPAPE, 2002.
- <sup>6</sup> Rapport ministériel, " Politiques publiques, pollution atmosphérique et santé : poursuivre la réduction des risques ", Rapport activité juin 2000.
- <sup>7</sup> Liroy P. J., Daisey J.M., Toxic air pollution, Lewis Publisher, 1988.
- <sup>8</sup> Middleton J.T., Kendrick JrJ. B., Schawalm H.W., Injury to herbaceous plants by smog or air pollution, The plant disease reporter, 34, 245-252, 1950.
- <sup>9</sup> Master G. M., Introduction to air pollution, Introduction to Environmental science and technology, John Willeys and sons, 171-197, 1974.
- <sup>10</sup> Declich S., Carter A.-O., Bulletin World Health Organization, Public health surveillance : historical origins, methods and evaluation., 72, 285-304, 1994.
- <sup>11</sup> Dab W., Evaluer l'impact sanitaire de la pollution atmosphérique : Quel rôle pour la surveillance épidémiologique ?, Pollution Atmosphérique, 85-94, 1997.
- <sup>12</sup> Zaher M., Recherche sur l'environnement, Le courrier du CNRS, 72, 1989.
- <sup>13</sup> Sartor F., Demuth C., Snacken R., Walckierset D., Mortality in the Elderly and Ambient Ozone Concentration during the Hot Summer, 1994, in Belgium, Environmental Research, 72 (2), 109-117, 1997.
- <sup>14</sup> NOR : DEVP0320234A : Arrêté du 8 juillet 2003 portant approbation du programme national de réduction des émissions de polluants atmosphériques (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COV et NH<sub>3</sub>), 2003.
- <sup>15</sup> Site gouvernemental du ministère de l'écologie et du développement durable, [http://www.ecologie.gouv.fr/rubrique.php3?id\\_rubrique=802](http://www.ecologie.gouv.fr/rubrique.php3?id_rubrique=802), consulté le 12/04/2005.
- <sup>16</sup> NOR : ENVX9500163L : LOI n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, 1996.

- 
- <sup>17</sup> Article L221-1 à 5, Code de l'environnement (partie législative), section 1 : Surveillance de la qualité de l'air, 2005.
- <sup>18</sup> Directive 96/61/CE : Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution, Journal officiel, numéro L 257, 26-40, 1996.
- <sup>19</sup> Toupance G., Person A., Le Moullec Y., Masclet P., Perros P. E., Pollution atmosphérique gazeuse : Mesure des gaz, Technique de l'ingénieur, 4031, 2004.
- <sup>20</sup> Garcia J., Colosio J., Les indices de qualité de l'air : Elaboration, usages et comparaisons internationales, ENSMP presse, 2001.
- <sup>21</sup> NOR : DEVP0320174A, Arrêté du 17 mars 2003 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air et à l'information du public.
- <sup>22</sup> Brulfert G., Chemel C. Chaxel E., Chollet J.P., Modelling photochemistry in alpine valleys, Atmospheric chemistry and physics, 5a, 2341-2355, 2005.
- <sup>23</sup> Lelievre J., Crutzen P. J., The role of clouds in tropospheric photochemistry, Journal of Atmospheric Chemistry 12, 229-267, 1991.
- <sup>24</sup> Lelievre J., Crutzen P. J., Influence of cloud photochemical process on tropospheric ozone, Nature, 343, 227-233, 1990.
- <sup>25</sup> Brulfert G., Chollet J. P., Jouve B., Villard H., Atmospheric emission inventory of the Maurienne valley for an atmospheric numerical model, Science of the total environment, 349, 232-248, 2005.
- <sup>26</sup> Rouvière A., Etude des émissions de COV liées aux combustions à l'intérieur des habitations, thèse d'Université, Grenoble, Université Joseph Fourier, 2006.
- <sup>27</sup> Crutzen P. J., The role of NO and NO<sub>2</sub> in the chemistry of the troposphere and stratosphere. A. Rev. Earth Planet. Sci., 7, 443-472, 1979.
- <sup>28</sup> Jenkin M. E., Clemitshaw, Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer, Atmospheric Environment 34, 2499-2527, 2000.
- <sup>29</sup> Crutzen P., Lawrence M., Ozone clouds over the Atlantic, Nature, 388, 625-626, 1997.
- <sup>30</sup> Marenco A., Gouget H., Nédélec P., Pagès J. P., evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series, J. Geophys. Res., 99, 16.617-16.632, 1994
- <sup>31</sup> Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., Wiley Jr., Atmospheric Chemistry, Analytica Chimica Acta, 193, 402-403, 1987.
- <sup>32</sup> Jenkin M. E., Clemitshaw K. C., Ozone and other secondary photochemical pollutants: Chemical, processes governing their formation in the planetary boundary layer, Atmospheric Environment 34, 2499-2527, 2000.

- 
- <sup>33</sup> Demerjian K. L. and Al., OH and HO<sub>2</sub> chemistry in the urban atmosphere of New York city, *Atmospheric Environment*, 37, 3639-3651, 2003.
- <sup>34</sup> Seinfeld J. H., *Global atmospheric chemistry of reactive hydrocarbons*, Academic Press, 1999.
- <sup>35</sup> Levy H., Normal atmosphere, large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141-143, 1971.
- <sup>36</sup> Platt U., Free radicals in the troposphere chemistry, the oxidizing capacity of the troposphere, *Environment and climate programme: European commission*, ISSN 1018-5593, 16-17, 1996.
- <sup>37</sup> Sadanaga Y., Matsumoto J., Kajii Y., Photochemical reactions in the urban air: recent understandings of radical chemistry, *Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* 4, 5-104, 2003.
- <sup>38</sup> Xinrong R. and Al., Hydroxyl and Peroxy Radical Chemistry in a Rural Area of Central Pennsylvania: Observations and Model Comparisons, *Journal of Atmospheric Chemistry* 52, 231-257, 2005.
- <sup>39</sup> Site Newport corporation, <http://www.newport.com/introduction-au-rayonnement-solaire/411919/1036>; site consulté le 02/2007.
- <sup>40</sup> Krol M., Van Leeuwen P.J., and Lelieveld J., Global OH trend inferred from methylchloroform measurements, *Journal of Geophysical Research*, 103, 10,697-10,711, 1998.
- <sup>41</sup> Spivakovsky C. M., Logan J. A., Montzka S. A., Balkanski Y. J., Foreman-Fowler M., Jones D. B. A., Horowitz L. W., Fusco A. C., Brenninkmeijer C. A. M., Prather M. J., Wofsy S. C., McElroy M. B., Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, *Journal of Geophysical Research* 105, No. D7 , 8931, 2000.
- <sup>42</sup> Roberts J. M., The atmospheric chemistry of organic nitrate, *Atmospheric Environment*, 24 A, 243-287, 1990.
- <sup>43</sup> Carlier, cours DEA : Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement, Paris VII, 2003.
- <sup>44</sup> Le Cloirec P., *Les composés organiques volatils dans l'environnement*, Lavoisier techniques et documents, 1998.
- <sup>45</sup> Atkinson R., Atmospheric chemistry of volatile organic compounds and Nox, *Atmospheric Environment*, 21, 1-41, 1990.
- <sup>46</sup> Laval-Szopa S., Développement d'une chaîne d'écriture de schémas chimiques explicites et réduits adaptés à l'étude de la pollution photoxydante aux différentes échelles, thèse d'Université, Paris, Paris XII, 2003.
- <sup>47</sup> Atkinson R., Gaz-phase tropospheric chemistry of organic compounds : a review, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101, 2000.

- 
- <sup>48</sup> Atkinson R., Gaz-phase tropospheric chemistry of organic compounds, Journal of Chemical and Reference Data, monograph 2, 1992.
- <sup>49</sup> Atkinson R., Gaz-phase tropospheric chemistry of organic compounds, Journal of Chemical and Reference Data, monograph 2, 1994.
- <sup>50</sup> Miyoshi A., Hatakeyamas S., Washida N., Oh radical –initiated photooxidation of isoprene: an estimate of global CO production, Journal of Geophysical Research, 99, 18779-18787, 1994.
- <sup>51</sup> Grosjean D., William E. L., Seinfeld J. H., Atmospheric oxydation of terpenes and related carbonyls: gaz-phase carbonyl products, Environmental Science and technology, 26, 1526-1533, 1992.
- <sup>52</sup> Clifford G. M., Thuner L. P., Wenger J. C., Shallcross D.E., Kinetic of the gaz-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals with aromatics aldehydes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 176, 172-182, 2005.
- <sup>53</sup> Mellouki A., Le Bras G., Sidebottom H., Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gaz phase, Chemical Reviews, 103, 5077-5096, 2003.
- <sup>54</sup> Martin R. S., Westberg H., Allwine E, Ashman L., Farmer J. C., Lamb B, Measurement of isoprene and its atmospheric products in a central Pennsylvania forest, Journal of Atmospheric Chemistry, 13, 1-32, 1991.
- <sup>55</sup> Brasseur G. P., Chatfield R. B., The fate of biogenic trace in atmosphere, in trace gaz emission by plants, Academic Press, San Diego Californie, 1-27, 1991.
- <sup>56</sup> Gusten H., Photochemical reactions of pollutants in the troposphere, German-Egyptian seminar on Environmental Research, 1-8, 1994.
- <sup>57</sup> Thompson A. M., The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: Probable past and future change, Science, 256, 1157-1164, 1992.
- <sup>58</sup> US E.P.A., Photochemical oxidants in the ambient air of the united states, Ecological research series, EPA 600/6-76-017, 1976.
- <sup>59</sup> Carter W. P., Atkinson R., A computer modelling study of incremental hydrocarbon reactivity, Environmental Sciences and technologies 23, 864, 1989.
- <sup>60</sup> Kelly N. A., Chang T. Y., An experimental investigation of incremental reactivity of VOC's, Atmospheric environment 33, 2101-2110, 1999.
- <sup>61</sup> Carter W.P., Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, Journal of Air and Waste Management Assoc., 44, 881, 1994.
- <sup>62</sup> Lerda M. T., Throop H.L., Isoprene emission and photosynthesis in a tropical forest canopy: implications for model development, Ecological society of america 9, 1109, 1999.
- <sup>63</sup> Grosjean E., Rasmussen R. A., Grosjean D., Ambient levels of gaz phase pollutants in Porto Alegre, Brazil, Atmospheric Environment 32, 3371-3379, 1998.

- 
- <sup>64</sup> Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semi-conductor electrode, *Nature* 238 (37), 1-60, 1972.
- <sup>65</sup> Augustynski J., Hinden J., Stalder C., *Journal of Electrochemistry Society*, 124, 1063, 1977.
- <sup>66</sup> Rajeshwar K., Photochemistry and the environnement, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 1067- 1082, 1995.
- <sup>67</sup> Pichat P., Hermann J.M., Courbon H., Disdier J., Mozzanega M.N., *The Canadian journal of Chemical Engineering*, 60, 27, 1982.
- <sup>68</sup> Pruden A. L., Ollis D., *F. Environmental Science and Technology* 17, 628, 1983.
- <sup>69</sup> Matthews R., *World Journal of Chemistry Society Faraday Trans. I.* 80, 457, 1984.
- <sup>70</sup> Albaret T., Etude theorique d'interface metal-oxyde et d'agregats d'oxyde de titane non-stoechiometriques, thèse d'Université, Paris, Paris VI, 2000.
- <sup>71</sup> Heller and company, Apparatus for photocatalytic fluid purification, US 5790934, 1998.
- <sup>72</sup> Sano T., Degradation of toluene and acetaldehyde with Pt-loaded TiO<sub>2</sub> catalyst and Parabolic trough concentrator, *Solar Energy*, 2004.
- <sup>73</sup> Serpone N., Salinar A., Emeline A., Ryabchuk V., Turnovers and photocatalysis- A mathematical description *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 130, 83-94, 2000.
- <sup>74</sup> Salomon R. G., Homogeneous metal-catalysis in organic photochemistry, *Tetrahedron*, 39, 485-575, 1983.
- <sup>75</sup> Herrmann J., active agents in heterogeneous photocatalysis : atomic oxygen species vs. OH<sup>•</sup> radicals : Related quantum yields, *Helvetica Chimica Acta* 84, 2001
- <sup>76</sup> Henderson M.A., The interaction of water with solid surfaces : fundamental aspect revisited, *Surface Science Report*, 46, 1-308, 2002.
- <sup>77</sup> Vallet C., Dégradation photocatalytique de composés odorants en phase gazeuse – Application aux effluents d'élevage porcin-, thèse d'université, Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 2006.
- <sup>78</sup> Wang W., Ku Y., Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 159, 47-59, 2003.
- <sup>79</sup> Amama P.B., Itoh K., Murabayashi M., Photocatalytic degradation of trichloroethylene in dry and humid atmosphere: role of gas-phase, *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 217, 109-115, 2004.
- <sup>80</sup> Satterfield C. N., *Heterogeneous catalysis in industrial practice*, Krieger publishing company, 554, 1996.

- 
- <sup>81</sup> Villermaux J., Génie de la réaction chimique : Conception et fonctionnement des réacteurs, Ensig, Tec & Doc Lavoisier (deuxième édition), 300-304, 1995.
- <sup>82</sup> Gonzalez-Martin A., Jeevarajan A.S., Murphy O.J., Photodégradation of organic compounds in the vapor phase using TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber, Journal advanced oxidation technologies, 3, 260-263, 1998.
- <sup>83</sup> Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Itaya A., Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO<sub>2</sub> powder, Bulletin of the chemical society of Japan, 58, 2023-2028, 1985.
- <sup>84</sup> Vorontsov A. V. and Al., Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO<sub>2</sub>, Catalyst Today, 39, 207-218, 1998.
- <sup>85</sup> Mendez-Roman R., Cardona-Martinez N., Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, Catalysis Today, 40, 353-365, 1998.
- <sup>86</sup> Blake D. M., Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal hazardous compounds from water and air, NREL/TP-510-31319, 2001.
- <sup>87</sup> Isidorov V., Klokova E., Poravov V., Kolkova S., Photocatalysis on atmospheric aerosols: Experimental studies and modeling, Catalysis Today, 39, 233-242, 1997.
- <sup>88</sup> Hennezel O., Pichat P., Ollis D. F., Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H<sub>2</sub>O and HCL pretreated TiO<sub>2</sub>: Products and mechanisms, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 118, 197-204, 1998.
- <sup>89</sup> Marci G. and Al., Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO<sub>2</sub>: Comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 160, 103-114, 2003.
- <sup>90</sup> Bouzaza A., Vallet C., Laplanche A., Photocatalytic degradation of VOC in the gas phase using a annular photoreactor. Determination of the contribution of mass transfer chemical reaction in the photodegradation process, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 177, 212-217, 2006.
- <sup>91</sup> Kim S. B., Hong S. C., Kinetic study for photocatalytic degradation of VOC's in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst Applied catalyst B Environmental 35, 305-315, 2002.
- <sup>92</sup> Einaga H., Futarama S., Ibusuki T., Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene, cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO<sub>2</sub> catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 38, 215-225, 2002.
- <sup>93</sup> Deveau P.A., Arsac F., Thivel P.X., Ferronato C., Delpech F., Chovelon J.M., Kaluzny P., Monnet C., Different methods in TiO<sub>2</sub> photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO<sub>2</sub> adsorbed phases, Journal of Hazardous Materials 144, 692-697, 2007.
- <sup>94</sup> Brulfert G., Chollet J. P., Jouve B., Villard H., Atmospheric emission inventory of the Maurienne valley for an atmospheric numerical model Science of The Total Environment, 349,

---

232-248,2005.

- <sup>95</sup> Finlayson-Pitts B., Pitts Jr. J. N., Atmospheric chemistry, John Wiley and sons, New York, 1986.
- <sup>96</sup> ASTM, Annual book of standard : Standard test method for the determination of the formaldehyde and other carbonyl compounds in air, ASTM D-5197, Volume 11.03, 489-499, 1992.
- <sup>97</sup> Eggersten F.T., Le Calvé S., Le Bras G., Mellouki A., Gas Chromatographic analysis of engine exhaust and atmosphere: Determination of C2 to C5 hydrocarbons, Analytical chemistry, 30, 1040-1043, 1958.
- <sup>98</sup> Holmes J.C., Morell F.A., First coupling of GC to MS, Applied spectroscopy 11, 86-7, 1957.
- <sup>99</sup> Ahlstrom paper group RCC., Photocatalysis technology, France synthese ECA, 2004
- <sup>100</sup> Arizona board of regents, Gas-solid photocatalytic oxydation of environmental pollutants, EU 5045288, 1991.
- <sup>101</sup> Zhao J., Yang X., Photocatalytic oxydation for indoor air purification : a literature review, Building and environment, 38, 645-654, 2003.
- <sup>102</sup> Site CERTECH : <http://www.certech.be/files/FileLibraryFile.phpid=220>, consulté le 23/11/2005.
- <sup>103</sup> Zhao J., Yang X., Photocatalytic oxidation of indoor air purification: a literature review, Building and environment 38, 645-654, 2003.
- <sup>104</sup> Dibble J. A., Raupp G. B., Fluidized-bed photocatalytic oxydation of trichloroethylene airstreams, Environmental Science and Technology 26, 492-500, 1992.
- <sup>105</sup> Hossain M. M., Raupp G. B., Hay S. O., Obee T. N., 3-Dimensionnal developping flow model for photocatalytic monolith reactor, AIChE Journal 45, 1223-21, 1999.
- <sup>106</sup> Dussaud J., Les réacteurs photocatalytiques: conceptions, applications et performances, Société française de génie des procédés, 05/03, 2007.
- <sup>107</sup> Site d'ANEMO : <http://www.system-anemo.com>, consulté le 08/05/2007.
- <sup>108</sup> Ahlstrom, Composition photocatalytique, Ahlstrom paper group RCC., WO 9951345, 1999.
- <sup>109</sup> Brunet J., Talazac L., Battut V., Pauly A., Blanc J.P., Germain J.P., Pellier S., Soulier C., Evaluation of atmospheric pollution by two semiconductors gas sensors, Thin Solid Films, 391, 308-313, 2001.
- <sup>110</sup> Brunet J., Etudes, élaboration et tests de dispositifs capteurs de gaz à semiconducteurs destinés à la mesure de la pollution atmosphérique, thèse d'Université, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2003.



- 
- <sup>111</sup> Courtier J. C., Giacomo P., Vocabulaire de la mesure, Techniques de l'ingénieur : traité mesures et contrôles, 2003.
- <sup>112</sup> Vittori O., Transduction électrique, Ecole thématique Carry-le-Rouet : Capteurs chimiques et biocapteurs, Communication interne CNRS, 2003.
- <sup>113</sup> Pijolat C., Viricelle J.P., Tournier G., Montmeat P., Application of membranes and filtering films for gas sensors improvements, Thin Solid Films 490, 7-16, 2005.
- <sup>114</sup> Zemel J.N., Semiconductor surface device physics, The Center for Chemical Electronics, PA 19104 U.S.A., 1981.
- <sup>115</sup> Site personnel de Michel Hubin : <http://perso.wanadoo.fr/michel.hubin/index.htm> , consulté le 10/02/2005.
- <sup>116</sup> Lalauze R., La surface d'un solide : généralités, Interaction Gaz-Solide, Archives Centre Spin, ENSM-SE, Saint-Etienne, 2003.
- <sup>117</sup> Pijolat C., Cours formation doctorale : Les capteurs gaz, ENSM-SE, Saint-Etienne, 2000.
- <sup>118</sup> Pijolat C., Capteurs de gaz inorganique, Ecole thématique Carry-le-Rouet : Capteurs chimiques et biocapteurs, Communication interne CNRS, 2003.
- <sup>119</sup> Pijolat C., Pupier C. Sauvan M., Tournier G., Lalauze R., Gas detection for automotive pollution, Sensors and Actuators (B) 59, 192-202, 1999.
- <sup>120</sup> Stephenson R. M., Malanowski S., Handbook of the thermodynamics of organic compounds, Elsevier Applied Science publishers Ltd, 1987.
- <sup>121</sup> Benoit-Marquié F. and Al., VOC photodégradation at the gaz-solid interface of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst. Part I: Butanol and butylamine, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 132, 225-232, 2000.
- <sup>122</sup> Raillard C., Héquet V., Le Cloirec P., Legrand J., TiO<sub>2</sub> coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of MEK in the gaz phase, Applied Photocatalysis B: Environmental, 59, 213-220, 2005.
- <sup>123</sup> Hirose F., Kurita M., Kimura Y., Niwano M., Photocatalytic oxidation of natural organic adsorbed on anatase TiO<sub>2</sub> films observed by infrared spectroscopy, Applied surface sciences, sous presse 2006.
- <sup>124</sup> Raillard C., Héquet V., Le Cloirec P., Legrand J., Kinetic study of ketones photocatalytic oxydation in gaz phase using TiO<sub>2</sub>-containing paper : effect of water vapor, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 163, 425-431, 2004.
- <sup>125</sup> Federal register 36, National Primary and secondary ambient air quality standards, USEPA Public health, 42, 8186-8201, 1971.
- <sup>126</sup> Site National Prev'Air: <http://www.prevoir.org/fr/modele.php#1>, consulté le 06/08/2006.

- 
- <sup>127</sup> Elbel M., Surveillance de la qualité de l'air, Air'Paris actualité 27, 2005.
- <sup>128</sup> Oldani J., Météorologie: connaître et prévoir le temps, Edition de Vecchi, 2000.
- <sup>129</sup> Hufty A., Introduction à la climatologie, DeBoeck Université, 2001.
- <sup>130</sup> Karakus N., Ozkan R., Ab initio study of atmospheric reactions of the hydroxyl radical-water complex (OH-H<sub>2</sub>O) with saturated hydrocarbons (methane, ethane and propane), Journal of Molecular Structure, 724, 39-44, 2004.
- <sup>131</sup> Carter W. P. L., A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, Atmospheric environment, 24A, 481-518, 1990.
- <sup>132</sup> Kamionka M., Breuil P. Pijolat C., Atmospheric pollution measurement with a multi-matériaux sensing device, Materials Science and Engineering C 26, 290-296, 2006.
- <sup>133</sup> Rapport d'inventaire national Secten : Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France – series sectorielles et analyses étendues, CITEPA, secten-fev06, 2006.
- <sup>134</sup> Site de l'Ascoparg, <http://www.atmo-rhonealpes.org/site/index.php>, consulté le 10/10/2006.
- <sup>135</sup> Site d'Info-Oxygène, <http://www.infoxygene.com/dossiers/article.php?id=36>, consulté le 10/2006.
- <sup>136</sup> Colomb A., Les composés organiques volatils dans les vallées alpines : Sources, évolutions et transformations, thèse d'université, Grenoble, Université Joseph Fourier, 2002.
- <sup>137</sup> Hatakeyamas S., Izumi H., Fukuyama T., Akimoto H., Washida N., Reactions of OH with alpha-pinène and beta-pinène in air: Estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes. Journal of Geophysical research, 96, 947-958, 1991.
- <sup>138</sup> Librando V., Tringaldi G., Atmospheric fate of initiated oxidation of terpenes. Reaction mechanism of alpha-pinene degradation and secondary organic aerosol formation, Journal of Environment Management, 75, 275-282, 2005.
- <sup>139</sup> Atkinson R., Atmospheric chemistry of VOC's and Nox, Atmospheric Environment 34, 2063-2101, 2000.
- <sup>140</sup> Muggli D. S., Ding L., Photocatalytic performance on sulfated TiO<sub>2</sub> and Degussa TiO<sub>2</sub> during oxidation of organics, Applied Catalysis B: Environmental, 32, 181-194, 2001.
- <sup>141</sup> Ye X., Chen D., Gossage J., Li K., Photocatalytic oxidation of aldehydes : Byproduct identification and reaction pathway, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry sous presse 2006.
- <sup>142</sup> Blount M. C., Falconer J. L., Characterization of adsorbed species on TiO<sub>2</sub> after photocatalytic oxidation of toluene, Journal of Photocatalysis, 200, 21-33, 2001.

- 
- <sup>143</sup> Seiyama T., Kato A., Fujishi K., Nagatani M., A new detector for gaseous components using semiconductive thin film, *Analytical Chemistry*, 34, 1502-1503. 1962.
- <sup>144</sup> Taguchi T., Gaz-sensor element and method for detecting reducing gaz or oxygen gaz, Brevet: United states Patent 3951603, 1972.

